SÉRIE VIII. — TOME IX. N° 3. MARS 1948.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

## NOUVEAU MONTAGE POUR L'ÉTUDE DE L'EFFET RAMAN DANS LES POUDRES CRISTALLINES (¹)

Par Mlle MONIQUE HARRAND.

**Sommaire.** — On utilise la lumière diffusée dans le sens même de la lumière incidente par des couches de 0,2 mm (grains très fins, de 5 à 20 μ) à 3 mm. Une quantité de matière très faible suffit. Des poses de 24 à 100 h ont permis d'obtenir les spectres complets du salol, de la chalcone $C_6H_5CH=CH—CO—C_6H_5$ et des dérivés halogénés et nitrés du benzène.

Ce dispositif, qui permet d'étudier facilement les poudres cristallines (¹), a pour caractéristique de recueillir la lumière diffusée dans le sens même de la lumière incidente. Les renseignements ainsi obtenus ne sont pas aussi complets que ceux que peuvent fournir les liquides ou les monocristaux; car les grains de la poudre ayant toutes les orientations possibles, cette étude ne donne pas de mesure de polarisation.

Ce montage a, par contre, les avantages suivants :

*a.* Utilisation d'une quantité très faible de matière (quelques millimètres cubes si nécessaire);

*b.* Possibilité d'étudier des substances dont on ne peut pas obtenir de monocristaux de dimensions suffisantes, et qu'on ne veut pas ou ne peut pas mettre en solution.

**Description du montage.** — 1° La source de lumière est un arc à mercure Gallois (4 A, 75 V aux bornes), utilisé en bout de façon à recevoir toute la lumière émise qui est projetée par un gros condenseur $L_1$ sur la fente $F_1$ d'un premier spectrographe de grande ouverture F/0,7 qui sert de monochromateur; à cet effet on place dans le plan du spectre un diaphragme percé d'une fente de 0,3 mm de largeur, qui permet de délimiter assez bien le rayonnement incident et d'éliminer le fond continu. La remarquable ouverture du faisceau fourni par ce monochromateur permet un éclairement intense de la substance.

La radiation utilisée est la radiation indigo du mercure $\lambda = 4358$ Å.

2° Tout contre la fente du monochromateur est placée la poudre étudiée. Celle-ci est contenue dans

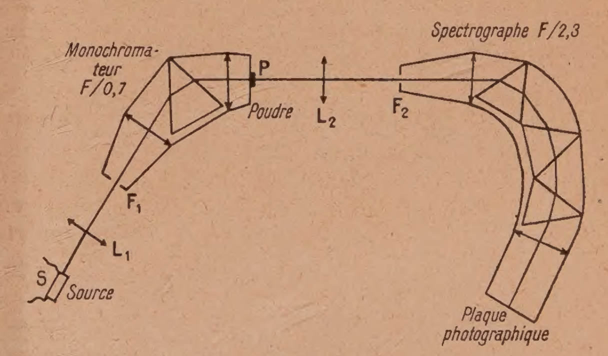



Fig. 1.

une petite cuve dont l'épaisseur dépend de la grosseur des grains et de leur transparence. Ces cuves sont obtenues en perçant des trous de 2,5 mm de diamètre dans des plaques de laiton de 0,5 à 3 mm d'épaisseur, fermés par des lames de verre, une lame très fine (couvre-objet de microscope) se trouvant du côté du monochromateur. Pour les épaisseurs inférieures à 0,5 mm le laiton est remplacé par des films photographiques.

(¹) Communication au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

La quantité de matière exigée est donc très faible.

Malgré la faible épaisseur de poudre traversée la lumière diffusée par effet Raman est importante grâce à ce fait que le chemin optique est considérablement augmenté par les réfractions et réflexions sur les grains de la poudre. Une conséquence est l'inutilité du filtre de sortie dont le rôle est d'éviter la surexposition de la raie excitatrice. C'est la poudre elle-même qui joue ce rôle par son absorption. Mais il y a une épaisseur optima à trouver.

Si l'épaisseur de la poudre est trop faible, la lumière incidente n'est presque pas absorbée, son intensité est trop grande à la sortie, il y a surexposition sur la plaque photographique qui noie le spectre Raman; d'autre part, les grains étant peu nombreux, l'intensité de la lumière diffusée qui est proportionnelle à leur nombre est très faible : les raies Raman apparaissent à peine.

Si l'épaisseur est trop grande, la lumière incidente est trop absorbée, elle ne traverse pas la poudre, les grains à la sortie n'étant pas excités n'émettent pas de Raman, tandis que la lumière diffusée par les grains à l'entrée de la poudre se trouve absorbée avant la sortie.

Entre ces deux cas extrêmes il faut trouver une épaisseur telle que la radiation excitatrice soit suffisamment absorbée, tout en produisant le maximum de lumière diffusée.

Cette épaisseur varie avec l'état cristallin de la poudre :

Les poudres cristallines à grains très fins (5 à 20 $\mu$: iodate de Ba) doivent avoir une épaisseur très faible (0,2 mm), au contraire, si les grains sont plus gros (150 à 200 $\mu$ : salol) l'épaisseur doit être de 3 mm. La transparence doit être dans tous les cas à peu près la même : 1/500$^e$.

Si la poudre est légèrement colorée en jaune, cette épaisseur doit être plus faible (1 à 1,5 mm), puisque l'absorption est plus grande. Dans ce dernier cas le rôle de filtre joué par la poudre elle-même est particulièrement avantageux puisqu'il est sélectif : l'absorption de la radiation exitatrice est grande (radiation indigo), mais la lumière diffusée se trouvant vers le jaune, légèrement au delà de la bande d'absorption, est relativement moins affaiblie.

3° Cette lumière diffusée dans le sens du rayonnement incident est projetée par une lentille $L_2$ de 10,5 cm de distance focale sur la fente $F_2$ d'un de deuxième spectrographe ouvert à F/2,3 et formé de trois prismes de 60° et dont les arêtes ont 9 cm. Sa dispersion est bonne :

28 Å : mm à 4358 Å,
33 » à 4500 ».

Ce spectrographe est muni d'une double paroi dans laquelle circule un courant d'eau froide pour maintenir à température constante les pièces d'optique, dispositif nécessaire étant donné la longueur des poses (24 à 100 h).

**Quelques résultats.** — Le salol

$$C_6H_4(OH)CO—O—C_6H_5,$$

déjà étudié par Kohlrausch [2], a été repris sur notre montage à titre de comparaison. Une pose de 30 h donne le spectre presque complet. En 60 h on a toutes les raies. Ce montage nous a permis de dédoubler la raie $\Delta\nu = 1400\ cm^{-1}$ en 1393 et 1407 $cm^{-1}$. Alors que le spectre de poudre de Kohlrausch commençait à 560 $cm^{-1}$, le nôtre présentait une raie à 253 $cm^{-1}$.

Parmi les poudres colorées étudiées, citons la chalcone $C_6H_5CH{=}CH—CO—C_6H_5$ dont le spectre vient en 40 h; les raies intenses viennent en 5 h. Citons aussi les dérivés halogénés et nitrés du nitrobenzène (poses variant entre 60 et 100 h.) Ces corps donnent en général de beaux spectres ayant tous une raie très intense correspondant à la vibration du groupement chromophore [3]. La chalcone a deux raies très intenses $\Delta\nu = 1601$ et 1612 $cm^{-1}$ dues aux doubles liaisons des noyaux benzéniques et de la chaîne, la raie de $C{=}O$ n'apparaissant pas. Les dérivés nitrés du benzène ont une raie très intense à 1350 $cm^{-1}$ due au groupe $NO_2$.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. Cabannes, R, Lennuier et Mlle M. Harrand, *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **223**, p. 301.

[2] K. W. F. Kohlrausch, *Sitzungsberichte der K. Ak. der Wissenschaften in Wien*, 1943, **152**, Abt II *b*, p. 145.

[3] Mlle M. Harrand et R. Lennuier, *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **223**, p. 356.

# L'ANISOTROPIE DE L'EFFET RAMAN DANS LES CRISTAUX CUBIQUES [1]

Par M. JEAN-PAUL MATHIEU.

**Sommaire.** — L'intensité $I$ et le facteur de dépolarisation $\rho$ de la raie dépendent d'un tenseur dérivé qui n'a pas la symétrie sphérique. Il en résulte que pour les vibrations doublement et triplement dégénérées, $\rho$ n'est pas nul mais varie entre zéro et 3 et entre zéro et 2. Vérifications expérimentales.

La diffusion de Rayleigh est représentée dans un cristal du système cubique, comme dans un milieu statistiquement isotrope, par un tenseur de polarisabilité de symétrie sphérique. Un tel tenseur ne possède que des coefficients diagonaux; il reste identique à lui-même lorsqu'on lui fait subir un changement d'axes quelconque.

La diffusion d'une raie de Raman est au contraire caractérisée par un tenseur de polarisabilité dérivé, dont les composantes sont des fonctions linéaires des coordonnées normales $q$ qui décrivent les oscillations fondamentales de la molécule. Le tenseur dérivé correspondant à une oscillation fondamentale donnée possède généralement des coefficients latéraux, de sorte qu'en général il ne conserve pas la même forme dans un changement d'axes. Par suite, l'intensité $I$ et le facteur de dépolarisation $\rho$ de la raie de Raman correspondante varient généralement avec la façon dont les éléments de symétrie du cristal cubique sont disposés par rapport aux directions d'éclairement et d'observation.

Les oscillations fondamentales d'un cristal cubique actives en effet Raman se divisent en trois types, d'après leur symétrie par rapport aux quatre axes ternaires et aux trois axes binaires du groupe du tétraèdre (la considération des éléments de symétrie des autres groupes ne modifie pas ce classement) : oscillations simples totalement symétriques; oscillations doublement dégénérées par rapport aux axes ternaires; oscillations triplement dégénérées. Pour les vibrations simples, on trouve que l'on a toujours $\rho = 0$, quelle que soit l'orientation du cristal; mais $\rho$ varie, pour les vibrations doubles, entre 0 et 3 et pour les vibrations triples entre 0 et 2.

Ces prévisions, qui résultent de la théorie classique de l'effet Raman, ont été vérifiées expérimentalement [2] dans le cas de la fluorine, des nitrates de strontium et de plomb, du chlorate et du bromate de sodium, du chlorostannate de potassium, du zinc-tétracyanure de potassium, etc.

[1] Communication au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

[2] L. COUTURE et J. P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 1947, 224, p. 902 et 1217.

# ÉTUDE PAR L'EFFET RAMAN DE LA PERTURBATION APPORTÉE A UN ION COMPLEXE PAR SON ENTOURAGE CRISTALLIN (¹)

Par Lucienne COUTURE.

**Sommaire.** — Étude théorique et expérimentale du spectre de Raman de l'anhydrite. Les vibrations des ions $SO_4^{--}$ sont perturbées par la présence des ions voisins $Ca^{++}$. Les prévisions de symétrie sont vérifiées par l'expérience. La grandeur et le sens des séparations de fréquence des vibrations dégénérées dans l'ion libre s'expliquent par la situation des ions $Ca^{++}$ entourant un ion $SO_4^{--}$, ainsi que les perturbations dans les variations de la polarisabilité au rythme des vibrations.

1. **Considérations théoriques.** — Dans l'étude par l'effet Raman des sulfates cristallisés, l'anhydrite est un cas particulièrement simple. La maille réduite ne contient que deux ions $SO_4$, symétriques l'un de l'autre par rapport à un centre de symétrie (¹). Pour chaque vibration simple d'un ion, on ne trouve donc qu'une seule vibration de la maille active en effet Raman : celle qui est symétrique par rapport au centre.

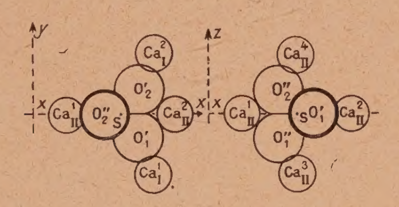


Fig. 1. — Entourage d'un ion $SO_4$ dans l'anhydrite et dénomination des ions.

La symétrie propre d'un ion dans le cristal étant $C_{2v}$, toute dégénérescence cesse; le spectre de vibrations internes de l'anhydrite en effet Raman doit donc contenir neuf raies, chacune d'elles correspondant à une vibration interne simple d'un ion $SO_4$. Leur répartition en ensembles de vibrations provenant d'une même vibration dégénérée de l'ion libre et leur type se trouvent par la méthode théorique habituelle, qui donne les résultats suivants :

*Ensemble $E_2$* : $A_{1g}$, $B_{3g}$, provenant de la vibration doublement dégénérée de déformation de l'ion libre.

*Ensemble $E_3$* : $A_{1g}$, $B_{1g}$, $B_{2g}$, provenant de la vibration triplement dégénérée de déformation de l'ion libre.

*Ensemble $E_1$* : $A_{1g}$, provenant de la vibration simple totalement symétrique de l'ion libre.

*Ensemble $E_4$* : $A_{1g}$, $B_{1g}$, $B_{2g}$, provenant de la vibration triplement dégénérée de valence de l'ion libre.

La figure 1 [2] représente dans l'anhydrite un ion $SO_4$ et son entourage d'ions Ca. La figure 2 donne les schémas des différentes vibrations simples de l'ion $SO_4$ énumérées ci-dessus.

On peut calculer les intensités relatives des raies de chacun de ces ensembles [3], à l'approximation d'ordre zéro, c'est-à-dire en faisant les hypothèses suivantes : l'ion $SO_4$ est dans un champ perturbateur infiniment faible de symétrie $C_{2v}$; il y a cessation de dégénérescence, mais les variations de polarisabilité au rythme des vibrations sont les mêmes que dans l'ion non perturbé. On calcule ainsi le tenseur de polarisabilité dérivé correspondant à chacune des neuf vibrations simples de l'ion; on en déduit les intensités relatives des raies dans chaque cas d'étude.

*Ensemble $E_1$.* — Une seule vibration de type $A_{1g}$ est active. Dans l'ion de symétrie $T_d$ le tenseur correspondant est

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q}\right)_0 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix};$$

tout changement d'axes conserve la forme de ce tenseur.

*Ensemble $E_2$.* — Les deux tenseurs, relatifs chacun à la variation d'une des deux coordonnées normales de la vibration doublement dégénérée, ont, s'ils sont rapportés aux axes binaires $r$, $s$, $t$ du tétraèdre, les expressions suivantes [4] :

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \begin{vmatrix} 2\varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_1-\varepsilon_2\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_1+\varepsilon_2\sqrt{3} \end{vmatrix},$$

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 = \begin{vmatrix} 2\varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_2+\varepsilon_1\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_2-\varepsilon_1\sqrt{3} \end{vmatrix}.$$

Si l'axe $r$ coïncide avec l'axe OX du cristal, les

(¹) Communication au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

axes $s$ et $t$ étant à 45° des axes Y et Z, le changement d'axes rapportant les tenseurs précédents aux axes du cristal donne

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \begin{vmatrix} 2\varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_1 & \varepsilon_2\sqrt{3} \\ 0 & \varepsilon_2\sqrt{3} & -\varepsilon_1 \end{vmatrix},$$

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 = \begin{vmatrix} 2\varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_2 & -\varepsilon_1\sqrt{3} \\ 0 & -\varepsilon_1\sqrt{3} & -\varepsilon_2 \end{vmatrix}.$$

L'expression des tenseurs est donnée pour deux coordonnées normales $q'$ et $q''$ quelconques. Supposons maintenant que $q'$ corresponde à la vibration simple $s(\sigma_Y)\,s(\sigma_Z)$, il en résultera pour le tenseur correspondant : $\varepsilon_{XY} = \varepsilon_{YZ} = \varepsilon_{ZX} = 0$; $q''$ correspond alors à la vibration $a(\sigma_Y)\,a(\sigma_Z)$, d'où : $\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{XY} = \varepsilon_{ZX} = 0$. Cet ensemble de conditions pour les deux tenseurs est équivalent à $\varepsilon_2 = 0$. Nous obtenons

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \varepsilon_1 \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix},$$

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 = \varepsilon_1 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{vmatrix}.$$

Les intensités relatives des raies, données par les carrés des coefficients de ces tenseurs, se trouvent dans le Tableau III.

*Ensembles $E_3$ et $E_4$.* — Partons des coordonnées normales $q'$ : $s(C_2^r)\,a(C_2^s)\,a(C_2^t)$; $q''$ : $a(C_2^r)\,s(C_2^s)\,a(C_2^t)$; $q'''$ : $a(C_2^r)\,a(C_2^s)\,s(C_2^t)$, qui caractérisent la vibration triplement dégénérée. Les tenseurs correspondants sont, dans les axes $Orst$ [4] :

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \varepsilon_0 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 = \varepsilon_0 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'''}\right)_0 = \varepsilon_0 \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Par cessation de dégénérescence, les coordonnées normales se séparent en

$$q_1 : \quad s(C_2^X)\,s(\sigma_Y)\,s(\sigma_Z), \qquad q_1 = q';$$

$$q_2 : \quad a(C_2^X)\,a(\sigma_Y)\,s(\sigma_Z), \qquad q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q'' - q''');$$

$$q_3 : \quad a(C_2^X)\,s(\sigma_Y)\,a(\sigma_Z), \qquad q_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q'' + q''').$$

On en déduit les tenseurs correspondants, après changement d'axes $Orst \rightarrow OXYZ$ :

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q_1}\right)_0 = \varepsilon_0 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix},$$

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q_2}\right)_0 = \varepsilon_0 \begin{vmatrix} 0 & -\sqrt{2} & 0 \\ -\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q_3}\right)_0 = \varepsilon_0 \begin{vmatrix} 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Les intensités des raies qui s'en déduisent se trouvent dans le Tableau III.

2. **Résultats expérimentaux.** — Le montage a été décrit précédemment [3]. Le cristal, que je dois à l'obligeance de M. Georges Philbert, est un cristal d'anhydrite naturel dont les faces sont parallèles aux plans de clivage $g^1h^1p$.

Les arêtes ont de 4 à 13 mm de côté. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le Tableau I.

TABLEAU I.

| | | $E_2$. | | $E_3$. | | $E_1$. | | $E_4$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fréquences (en $cm^{-1}$)..... | 416. | 495. | 604. | 626. | 672. | 1015. | 1107. | 1125. | 1157. |
| Types de symétrie....... | $B_{3g}$. | $A_{1g}$. | $B_{2g}$. | $B_{1g}$. | $A_{1g}$. | $A_{1g}$. | $B_{2g}$. | $A_{1g}$. | $B_{1g}$. |
| Coeff. du tenseur permis. | $\varepsilon_{YZ}$. | $\varepsilon_{ii}$. | $\varepsilon_{ZX}$. | $\varepsilon_{XY}$. | $\varepsilon_{ii}$. | $\varepsilon_{ii}$. | $\varepsilon_{ZX}$. | $\varepsilon_{ii}$. | $\varepsilon_{XY}$. |
| Intensités { Cas 2...... | [1] | 0,55 | 0,45 | 0,4 | 0 | 0,9 | 0,2 | 0,06 | 0,2 |
| Intensités { » 3...... | [1] | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,7 | 3,0 | 0,2 | 1,5 | 0,2 |
| Intensités { » 6...... | [1] | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 2,1 | 0,2 | 0,4 | 0,2 |

3. **Discussion des résultats expérimentaux.** — *Prévisions de symétrie.* — Les prévisions de symétrie sont exactement vérifiées par l'expérience. Chaque ensemble contient le nombre et les types de raies prévus.

*Séparations de fréquences.* — La grandeur et l'ordre des séparations de fréquence peuvent renseigner sur la perturbation apportée à un ion $SO_4$ par ses voisins immédiats. La méthode employée repose sur les hypothèses suivantes :

1° Les forces de perturbation apportées à un ion $SO_4$ par son entourage n'existent qu'entre ions

au contact. Dans l'anhydrite, il existe huit contacts entre ions O et Ca, deux à deux semblables (*fig.* 1);

2° Ces forces sont centrales et sont de la forme $f(d)$, $d$ étant la distance entre ions O et Ca au contact;

3° Les vibrations simples de l'ion $SO_4$ dans l'anhydrite restent voisines des vibrations analogues de l'ion libre ayant la symétrie $T_d$. C'est dans cette hypothèse qu'ont été tracés les schémas de vibrations de la figure 2.

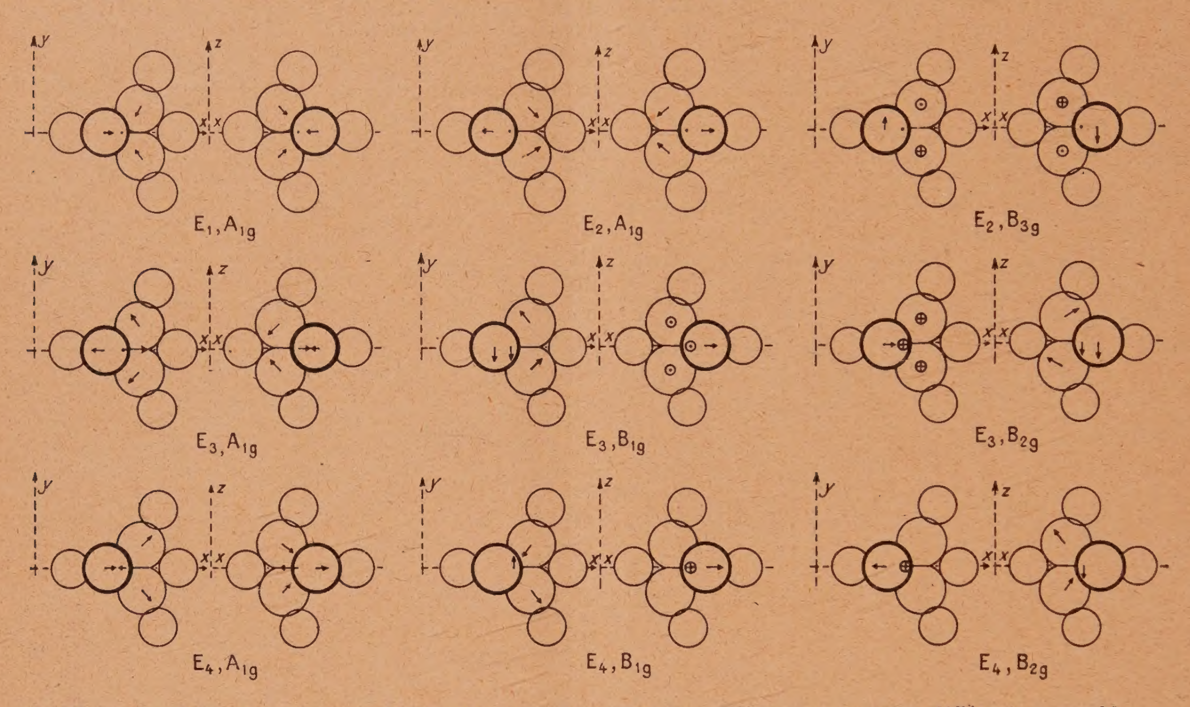



Fig. 2. — Schémas des types de vibration de l'ion $SO_4$ de symétrie $C_{2v}$, pour les différents ensembles.

TABLEAU II.

| Contacts | $C_1$. | $C_2$. | $C_3$. | $C_4$. |
|---|---|---|---|---|
| Atomes au contact | $O'_1 Ca^2_{II}$ et $O'_2 Ca^2_{II}$. | $O''_1 Ca^1_{II}$ et $O''_2 Ca^1_{II}$. | $O'_1 Ca^1_I$ et $O'_2 Ca^2_I$. | $O''_1 Ca^3_{II}$ et $O''_2 Ca^4_{II}$. |
| Distance $d$ (Å) | 2,50. | 2,50. | 2,33. | 2,38. |
| Valence | 0,08 | 0,08 | 0,96 | 0,47 |
| Déformation | 0,99 | 0,99 | 0,28 | 0,88 |

Il en résulte que la force perturbatrice produite sur un ion O par un ion Ca au contact, est la projection sur la trajectoire rectiligne de O de la force centrale, $f(d) \cos \alpha$, $\alpha$ étant l'angle entre la direction O-Ca et la trajectoire de O. Le Tableau II donne les valeurs de $\cos \alpha$ pour les différents contacts, appelés $C_1$, $C_2$, $C_3$, $C_4$, et pour des vibrations où l'ion O vibre suivant le trait de valence et perpendiculairement à celui-ci.

Ce tableau montre que les contacts $C_1$, $C_2$ et $C_4$ perturberont fortement les vibrations de déformation et le contact $C_3$ les vibrations de valence. Au contact $C_3$ correspond une distance $d$ particulièrement faible, inférieure à la somme des rayons ioniques moyens $O^{--}$ et $Ca^{++}$ dans différents cristaux, estimée égale à 2,38 Å.

Étudions maintenant séparément les vibrations des différents ensembles.

*Ensemble* $E_2$. — Dans les vibrations de cet ensemble les trajectoires des ions oxygène sont perpendiculaires au trait de valence. La séparation des fréquences des raies de Raman est très grande : 79 $cm^{-1}$. Les schémas de la figure 2 montrent que dans la vibration de type $A_{1g}$ (495 $cm^{-1}$) interviennent les forces de perturbation des contacts $C_1$, $C_2$, $C_4$. Dans la vibration de type $B_{3g}$ (416 $cm^{-1}$) n'interviennent aucune des forces de perturbation considérées ci-dessus. On constate ainsi que les forces de perturbation provoquent une élévation de fréquence.

Dans d'autres sulfates, tels que la barytine, la célestine, la séparation de fréquences due à l'influence des ions métalliques est beaucoup plus faible pour cet ensemble de vibrations (9 $cm^{-1}$). C'est que les ions Ba et Sr, plus gros que les ions Ca, sont situés différemment; ils ne peuvent, comme les ions Ca, se loger entre deux ions O d'un même ion $SO_4$,

et leur rôle perturbateur est comparable dans les deux vibrations simples provenant de la décomposition de la vibration double.

*Ensemble $E_4$.* — Les déplacements des ions oxygène dans les vibrations de cet ensemble se font à peu près suivant le trait de valence. Les vibrations dans lesquelles interviennent les forces de perturbation relatives au contact $C_3$, vibrations de type $A_{1g}$ et $B_{1g}$, ont des fréquences plus élevées que celle de la vibration de type $B_{2g}$. Les forces de perturbation produisent donc, là aussi, une élévation de fréquence.

*Ensemble $E_3$.* — Les vibrations de cet ensemble sont des vibrations de déformation mais le déplacement de l'atome de soufre relativement au centre de gravité des ions oxygène introduit dans ces vibrations une composante suivant le trait de valence. La discussion de ce cas est donc moins facile.

Ces considérations toutes qualitatives montrent qu'il serait fort intéressant d'étudier ce problème de façon quantitative. En partant d'un ion $SO_4$ de symétrie $T_d$, la connaissance des neuf fréquences expérimentales pourrait permettre de déterminer les forces de perturbation, en particulier la fonction $f(d)$ dont on connaîtrait trois valeurs, puisqu'il existe trois distances différentes entre les ions O et Ca.

*Intensités relatives des raies d'un même ensemble.* — Le Tableau III permet la comparaison des valeurs théoriques(Th) aux valeurs expérimentales (Ex). Ces dernières sont relatives dans chacun des ensembles à l'une d'entre elles prise arbitrairement égale à la valeur théorique correspondante.

TABLEAU III.

| | $E_2$. | | | | $E_3$. | | | | | $E_1$. | | | $E_4$. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $cm^{-1}$. . | 416. | 495. | | | 604. | 626. | 672. | | | 1015. | | | 1107. | 1125. | | | 1157. |
| | $\varepsilon^2_{YZ}$. | $\varepsilon^2_{XX}$. | $\varepsilon^2_{YY}$. | $\varepsilon^2_{ZZ}$. | $\varepsilon^2_{ZX}$. | $\varepsilon^2_{XY}$. | $\varepsilon^2_{XX}$. | $\varepsilon^2_{YY}$. | $\varepsilon^2_{ZZ}$. | $\varepsilon^2_{XX}$. | $\varepsilon^2_{YY}$. | $\varepsilon^2_{ZZ}$. | $\varepsilon^2_{ZX}$. | $\varepsilon^2_{XX}$. | $\varepsilon^2_{YY}$. | $\varepsilon^2_{ZZ}$. | $\varepsilon^2_{XY}$. |
| Th...... | 3 | 4 | 1 | 1 | 2 | 2 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| Ex...... | [3] | 1,6 | 1,1 | 0,9 | [2] | 2 | 0 | 3,3 | 2,4 | [1] | 3,3 | 2,3 | [2] | 0,8 | 18 | 4,8 | 2,4 |

On constate que :

1. L'intensité des raies de type $B_{1g}$, $B_{2g}$, $B_{3g}$ reste la même dans les différents cas d'étude comme l'exigent les règles de symétrie; au contraire l'intensité des raies de type $A_{1g}$ varie avec l'orientation du cristal, selon qu'apparaît le coefficient $\varepsilon_{XX}$, $\varepsilon_{YY}$ ou $\varepsilon_{ZZ}$.

2. Partout où elles peuvent être comparées, c'est-à-dire dans les ensembles $E_3$ et $E_4$, les intensités relatives des coefficients transversaux sont peu différentes de leur valeur théorique.

3. Au contraire certains coefficients diagonaux qui interviennent dans les raies de type $A_{1g}$ sont très différents de leur valeur théorique. Dans les deux vibrations de valence (ensembles $E_1$ et $E_4$) on constate une exaltation du coefficient $\varepsilon_{ZZ}$ et surtout du coefficient $\varepsilon_{YY}$. On peut penser que la perturbation des vibrations de valence de l'ion $SO_4$ par les ions $Ca_1$ est responsable de la valeur très anormale de ce dernier coefficient; en effet la direction O-Ca se trouve à 16° de l'axe OY et la direction de valence S-O en est aussi très proche (22°). Cette perturbation se manifesterait donc par une augmentation de la variation de polarisabilité dans les vibrations de valence, due aux interactions entre les atmosphères électroniques des ions au contact.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] S. BHAGAVANTAM, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1938, 8, p. 345, pour étudier les vibrations internes de l'anhydrite prend une maille contenant quatre ions $SO_4$, qui n'est pas la plus petite maille de ce cristal.

[2] J. A. WASASTJERNA, *Phil. Mag.*, 1926, 2, p. 992 (le calcul des distances est basé sur la valeur $r = 0,10$).

[3] L. COUTURE, *Annales de Physique*, 1947, 2, p. 5; *voir* p. 72.

[4] L. COUTURE et J. P. MATHIEU, *J. de Physique*, 1945, 6, p. 314, *voir* p. 317 et 318.

# SUR LE SPECTRE RAMAN D'UN MONOCRISTAL DE BENZÈNE [1]

Par Alfred FRÜHLING.

Laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure. Paris.

**Sommaire.** — Étude expérimentale faite sur un gros monocristal de benzène. On retrouve les raies Raman du liquide et quatre raies plus larges dans le domaine des basses fréquences à 35, 60, 70 et 100 cm$^{-1}$ dont deux sont nouvelles. Les polarisations sont bien celles que l'on prévoit en attribuant les raies communes avec le liquide à des oscillations convenables et deux des raies de basse fréquence aux pivotements des molécules dans la maille du cristal. Les deux autres ont les caractères d'une vibration totalement symétrique.

De nombreux auteurs ont précisé à quelles formes d'oscillations fondamentales étaient dues les principales raies Raman que l'on observe pour le benzène liquide :

1° Les raies 992 et 3062 cm$^{-1}$ sont polarisées et correspondent à des vibrations totalement symétriques;

2° Les raies 606, 1178, 1585, 3047 et 849 cm$^{-1}$ sont dépolarisées dans le liquide et correspondent à des vibrations dégénérées planes (pour les quatre premières) et gauche (pour la dernière) [1].

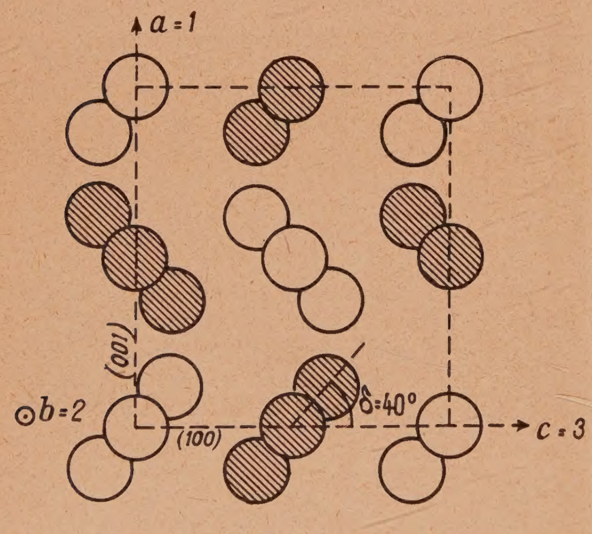



Fig. 1.

Le cristal de benzène est orthorhombique et ses axes, que nous noterons 1, 2, 3, coïncident donc avec les axes de l'ellipsoïde des indices; on les identifie facilement grâce à la forte anisotropie diamagnétique du cristal [2]. La structure de la maille est connue [3] et est représentée par la figure 1.

Après l'obtention d'un gros monocristal de benzène nous en avons étudié le spectre Raman tant au point de vue des fréquences que des polarisations.

On retrouve tout d'abord à la précision près des mesures (3 cm$^{-1}$) toutes les fréquences signalées dans le liquide [4] et en particulier celles dont il a déjà été question.

Fig. 2.

Il y a par ailleurs, dans le domaine des basses fréquences, quatre raies plus larges à 35, 60, 70 et 100 cm$^{-1}$; deux seulement d'entre elles avaient été repérées par Gross et Vuks [5] (*fig.* 2).

Pour la polarisation nous avons étudié les douze positions relatives possibles (la lumière étant diffusée à angle droit) du cristal et de la lumière excitatrice polarisée; la lumière diffusée était chaque fois décomposée en ses composantes $i$ et $I$ au moyen d'un Wollaston.

Pour réduire les erreurs au minimum le faisceau excitateur, polarisé, était parallèle : la correction de

[1] Communication au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

convergence est en effet déjà incertaine pour les liquides et devient difficile à évaluer pour les cristaux biréfringents, d'autre part, sur l'un des faisceaux diffusés était placée une lame demi-onde afin d'éliminer l'effet de polarisation sélectif des prismes du spectrographe.

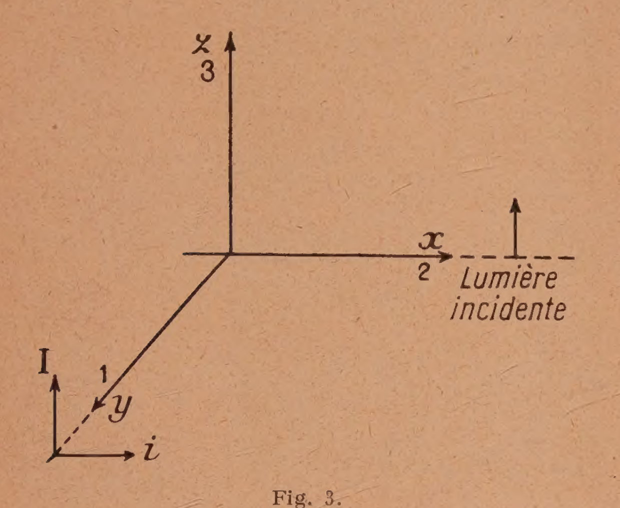



Fig. 3.

Les résultats seront représentés par les termes du tableau d'intensité que l'on note par une convention courante illustrée par la figure 3 :

O$x$, est la direction d'éclairement;
O$y$, est la direction de diffusion;
O$z$, est la verticale.

Le cristal est repéré par ses axes 1, 2 et 3.

Les termes du tableau sont à double indice. Le premier indique la position relative du vecteur diffusé considéré ($i$ ou $I$) et du cristal; le deuxième donne cette même relation entre le vecteur incident et le cristal. Par exemple, pour le cas de la figure, on $a = \frac{i}{I} = \frac{I_{23}}{I_{33}}$.

Ces résultats ne sont malheureusement pas complets, car les mesures, toujours difficiles, deviennent impossibles pour la raie 1585 cm$^{-1}$ (à cause de la proximité de la raie 1606 cm$^{-1}$) et pour le doublet 3048-3060 cm$^{-1}$. Pour les raies 605 et 1178 cm$^{1}$, les états de polarisation peuvent être représentés de façon satisfaisante par des tenseurs symétriques d'amplitude très semblables. Les tableaux des intensités $I_{ij}$ sont :

$$\begin{vmatrix} 11 & 10 & 8 \\ 10 & 24 & 10 \\ 8 & 10 & 12 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} 6 & 12 & 7 \\ 12 & 24 & 10 \\ 7 & 10 & 10 \end{vmatrix}$$

605 cm$^{-1}$ — 1178 cm$^{-1}$

Ces raies seraient dues à des oscillations dégénérées planes des molécules qui doivent donc conserver l'axe perpendiculaire au plan moléculaire; les deux autres axes de l'ellipsoïde de réfractivité de la molécule tourneraient autour de l'axe sénaire et à ces raies devrait correspondre pour une molécule un tenseur théorique de rotation. Comme dans le spectre du cristal, les dédoublements de raies, dues aux forces de couplage entre les différentes molécules de la maille, ne sont pas décelables, les oscillations de ces molécules sont incohérentes. Pour passer du cas de la molécule au cas du cristal, il suffira d'envisager le tableau d'intensité de l'une des molécules, tableau rapporté aux axes du cristal. Et précisément le tenseur théorique de rotation que l'on obtient alors n'a aucun terme nul; tous les termes sont du même ordre avec prédominance du terme $I_{22}$. L'attribution des raies 605 et 1178 cm$^{-1}$ est donc confirmée.

Pour la raie 849 cm$^{-1}$ attribuée à une oscillation

$$\begin{vmatrix} + & \varepsilon & + \\ \varepsilon & + & \varepsilon \\ + & \varepsilon & + \end{vmatrix}$$

gauche, on peut s'attendre à obtenir un tenseur différent. Espérimentalement on a en effet la forme ci-contre, où les + représentent des termes intenses et les $\varepsilon$ des termes très faibles (qui rendent les mesures quantitatives impossibles).

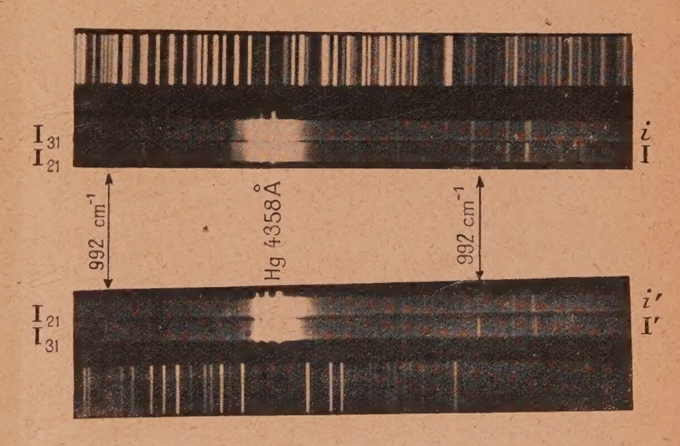



Fig. 4.

La raie 991 cm$^{-1}$ donne des résultats plus compliqués. Il n'est plus possible de les représenter par un tenseur symétrique. On trouve en effet, pour des facteurs de polarisation qui en principe devraient être inverses, les couples : 0,25-0,95, 0,6-0,4, 0,67-0,45. La figure 4 montre un exemple où l'on devrait avoir $\frac{i}{I} = \frac{I'}{i'}$, et où la discordance est frappante.

La raie 3065 cm$^{-1}$ attribuée à la vibration totalement symétrique des atomes d'hydrogène présente qualitativement les mêmes caractères.

Des essais d'explications de ces anomalies ont été donnés par ailleurs [6].

Les raies de basse fréquence attribuées aux pivotements des molécules dans la maille [7] présentent des caractères de polarisation particulièrement simples : elles sont presque toujours totalement polarisées, et les résultats se traduisent par des tenseurs symétriques.

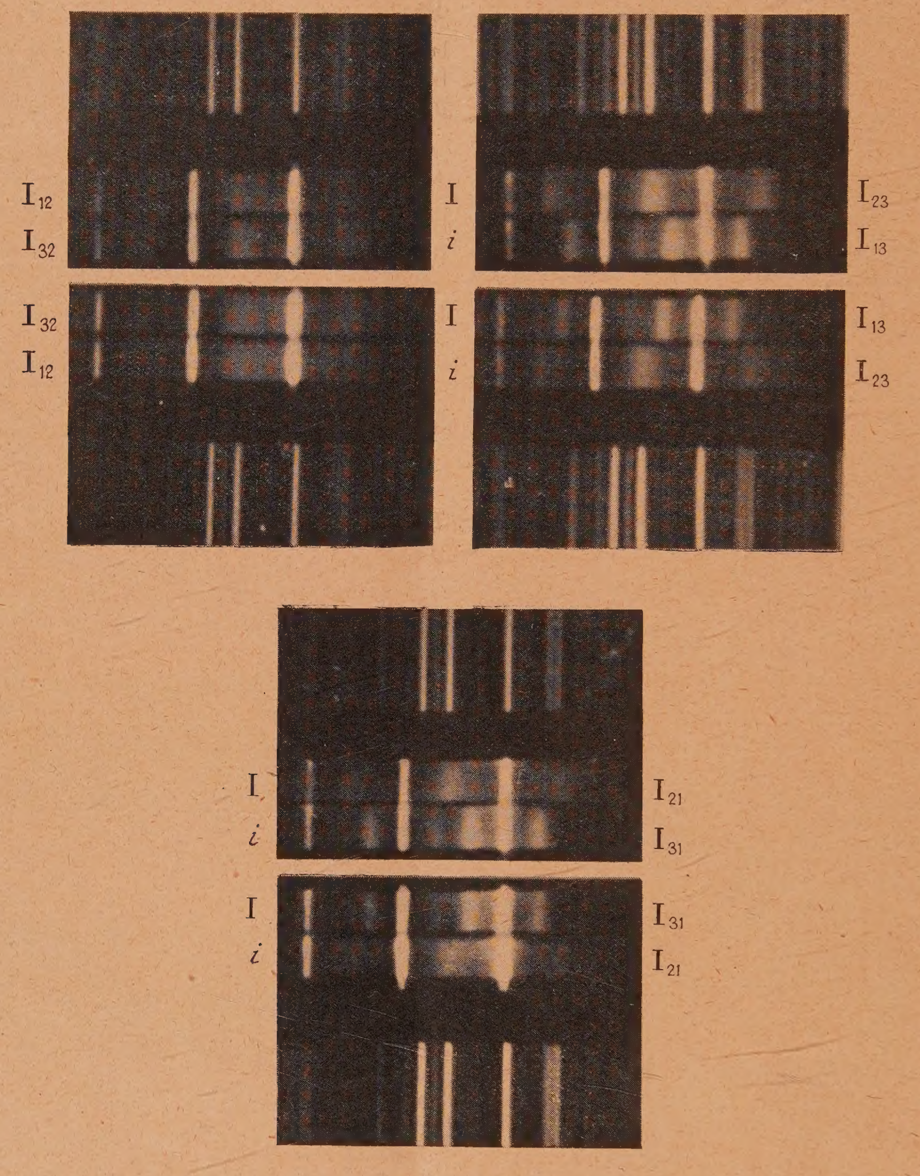



Fig. 5.

La figure 5 montre les domaines de basse fréquence autour de la raie 4048 Å du mercure, pour trois couples de clichés où les spectres $i$ et $I$ s'inversent.

Pour la raie 100 $cm^{-1}$ on a le tenseur de la forme ci-contre, qui correspond au pivotement des molécules autour de l'axe W se trouvant à la fois dans le plan moléculaire et dans le plan 1-3.

$$\begin{vmatrix} 0 & + & 0 \\ + & 0 & + \\ 0 & + & 0 \end{vmatrix}$$

Pour la raie 60 $cm^{-1}$ on a le tenseur suivant, qui correspond au pivotement autour de l'axe moléculaire U parallèle à l'axe 2. Il est d'ailleurs curieux de noter que l'on n'observe pas le dédoublement de cette raie pour les couplages symétriques et antisymétriques que l'on pourrait prévoir.

$$\begin{vmatrix} + & 0 & + \\ 0 & 0 & 0 \\ + & 0 & + \end{vmatrix}$$

Les deux dernières raies 35 et 70 cm$^{-1}$, toutes deux plus fines que les précédentes ont des intensités du même ordre et les mêmes caractères de polarisation. Tous les termes du tableau d'intensité sont nuls, sauf le terme central $I_{22}$. On a donc affaire à des raies totalement symétriques où les termes $I_{11}$ et $I_{33}$ sont nuls. Pour la maille pour laquelle nous pouvons nous contenter de prendre deux molécules, cela revient à dire que $g'_{\nu} \neq 0$ et $g'_{u} = g'_{v} = 0$. Les deux raies seraient alors dues à la rotation de la molécule autour de l'axe sénaire V. La fréquence de rotation serait de $\frac{70c}{6}$ puisque les 6 CH jouent le même rôle); pour expliquer la raie 35 cm$^{-1}$ de fréquence moitié il faudrait supposer l'existence d'une symétrie ternaire.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt*, Ergänzungsband, p. 160-161.
[2] König, *Z. für Physik*, 1938, **108**, p. 391.
[3] Cox, *Proc. Roy. Soc. London*, 1932, A **135**, p. 491.
[4] Grassmann et Weiler, *Z. für Physik*, 1933, **86**, p. 321.
[5] Gross et Vuks, *J. Phys. Radium*, 1936, **7**, p. 113.
[6] Barriol et Frühling, *Colloque de spectroscopie moléculaire*, Paris, 1947.
[7] Kastler et Rousset, *J. Phys. Radium*, 1941, **2**, p. 49.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME IX, MARS 1948.

# EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES RAIES RAMAN DE BASSE FRÉQUENCE DU NITRATE DE SODIUM (1)

Par C. VASSAS-DUBUISSON.

**Sommaire.** — Étude expérimentale sur le cristal, qui présente un point de transformation à 275° C. Les raies de basse fréquence 100 et 190 cm$^{-1}$ s'élargissent et se déplacent vers la raie excitatrice (4358 Å), quand la température s'élève en même temps qu'elles s'affaiblissent et disparaissent au voisinage du point de transformation. Ce résultat s'interprète en admettant une libre rotation des groupes $NO_3$ autour de l'axe ternaire au-dessus de 275° C.

**Introduction.** — Le spectre Raman du nitrate de sodium comprend deux séries de raies :

— Les raies dites internes, de fréquences 1070, 730 et 1389 cm$^{-1}$, attribuées à des vibrations internes de l'ion $NO_3$;

— Les raies dites externes, de fréquences 100 et 190 cm$^{-1}$, attribuées aux vibrations ou pivotements d'ensemble des ions $NO_3$ à l'intérieur du réseau cristallin.

Ces raies de basse fréquence, liées à la structure du réseau cristallin, doivent être modifiées par les transformations que subit ce réseau. Elles disparaissent en particulier dans les spectres de diffusion du nitrate fondu ou en solution.

Des études calorimétriques [1], dilatométriques [2], et par les rayons X [3, 4, 5] ont montré que le nitrate de sodium cristallisé subissait une transformation du second ordre commençant aux environs de 150° C. La température de transition, c'est-à-dire, la température de la fin de la transformation est 275° C. La température de fusion du cristal est 308° C.

Il a paru intéressant de chercher ce que devenaient les raies du réseau lorsque la température s'élevait et dépassait celle du point de transformation. Notre étude précise et complète un travail antérieur de Nedungadi [6].

**Premier dispositif expérimental.** — Les raies étudiées sont voisines de la raie Rayleigh, il faut, pour les observer, utiliser un monocristal de bonne qualité. Le cristal a été obtenu au laboratoire par fusion. Il est placé dans un four électrique à parois métalliques, noircies, très épaisses et éclairé par la lumière d'un arc au mercure. La température du four, prise dans la paroi au voisinage immédiat du cristal, à l'aide d'un thermomètre à mercure, varie au cours des expériences de 20 à 290° C.

**Résultats.** — Les figures 1 et 2 sont les reproductions des spectres Raman de basse fréquence excités par la raie 4358 Å aux températures 20 et 195° C. Lorsque la température s'élève, les raies s'élargissent et se déplacent vers la raie excitatrice.

Au delà de 200° C la diffusion Rayleigh augmente énormément. Le cristal reste transparent et ne subit pas de transformation profonde, mais il s'altère beaucoup. Malgré cette diffusion on peut se rendre compte directement sur les clichés et plus facilement

(1) Communication au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

sur les enregistrements au microphotomètre, que les raies 100 et 190 cm$^{-1}$ ont pratiquement disparu au point de transition 275° C.

**Deuxième dispositif.** — Pour mettre plus nettement en évidence ce phénomène, le dispositif suivant a été adopté. Le four servant à la préparation du cristal par fusion était muni de fenêtres permettant l'éclairage et l'observation à angle droit. Après avoir pris, vers 310° C, un spectre du nitrate fondu dans l'éprouvette, la température a été abaissée progressivement et la cristallisation a donné dans la même éprouvette un monocristal parfaitement limpide. Un nouveau spectre a été pris dans des conditions identiques à une température voisine de 300° C.

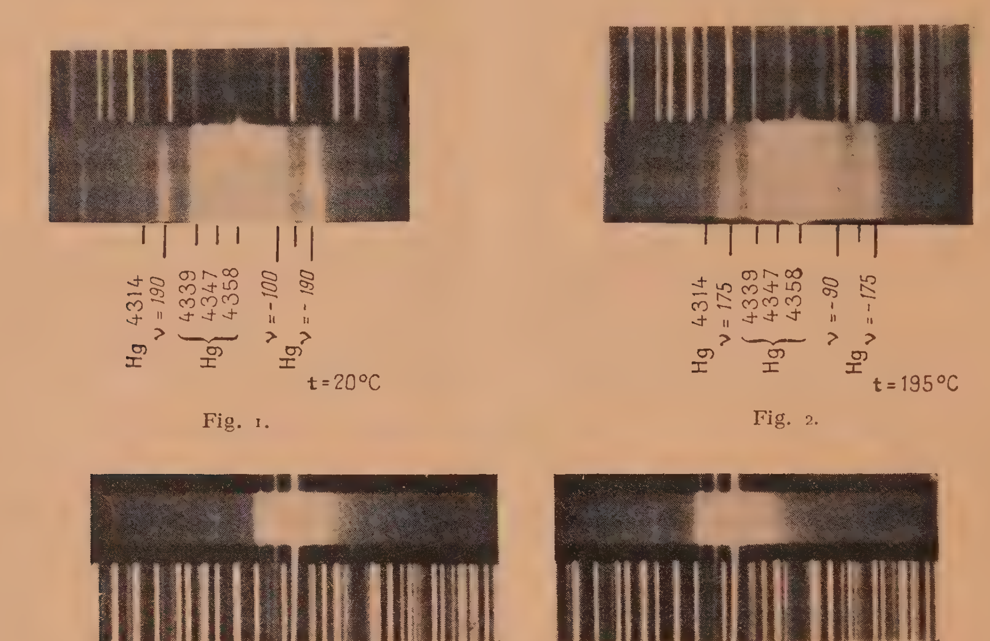



Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

La figure 3 reproduit les spectres L correspondant au liquide et S au solide. On voit que ces spectres sont analogues et qu'il n'y a plus trace de raies de basse fréquence dans le spectre du solide.

**Interprétation.** — L'intérêt de ce résultat est qu'il confirme les hypothèses émises par les auteurs qui ont étudié le nitrate de sodium par d'autres méthodes [2] et en particulier par les rayons X [3, 4, 5].

La maille rhomboédrique du nitrate contient deux groupes $NO_3$ situés dans des plans perpendiculaires à l'axe ternaire. A température ordinaire ces groupes se comportent aux rayons X de façon différente et l'on admet que leurs positions sont symétriques par rapport au centre. Ils exécutent tous ensemble des oscillations de translation et des pivotements qui donnent en effet Raman les deux raies observées [6].

A température supérieure à 275° C les deux groupes $NO_3$ ne sont plus distincts du point de vue des rayons X. Les changements d'intensité dans la diffusion des rayons X s'expliquent par une libre rotation des groupes $NO_3$ autour de l'axe ternaire. Ce phénomène de rotation s'établit progressivement au cours de la transformation, il est total à 275° C. Ce résultat est en accord avec la disparition progressive des raies Raman de basse fréquence, puisque la rotation libre des ions ne peut donner naissance à des raies.

Il faut noter que le mouvement de rotation qui s'établit progressivement n'est pas une amplification du mouvement de pivotement des ions à température ordinaire, celui-ci se produisant autour d'un axe perpendiculaire à l'axe ternaire.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] F. C. Kracek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, p. 2609.
[2] J. B. Austin et R. H. H. Pierce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, p. 661.
[3] F. C. Kracek, E. Posnjak et S. B. Hendricks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, p. 3339.
[4] J. M. Bijvoet et J. A. A. Ketelaar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, p. 625.
[5] J. A. A. Ketelaar et Miss B. Strijk, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1945, **64**, p. 174.
[6] T. M. K. Nedungadi, *Raman Jubilee Volume* 1938, p. 397.

# SPECTRE RAMAN DES CRISTAUX D'HALOGÉNURES ALCALINS [1]

Par A. C. MENZIES ET J. SKINNER.
Adam Hilger Ltd., London.

**Sommaire.** — La diffusion Raman du second ordre a été observée sur des monocristaux de Na Cl, K Br et K Cl. Il a été possible d'observer une polarisation des maxima d'émission suffisante pour les classer en maxima polarisés et dépolarisés.

Les spectres de Na Cl et K Br sont, en gros, semblables, mais celui de K Cl diffère des deux premiers. Dans Na Cl et K Br il existe une forte bande, fortement dépolarisée, le reste du spectre étant polarisé. Dans K Cl toutes les bandes au contraire sont polarisées.

Une explication est donnée par la considération d'une file d'atomes de deux sortes, dans laquelle les deux catégories d'atomes ont des masses approximativement égales (K Cl) ou différentes.

Dans cette communication, nous décrirons les résultats obtenus dans la diffusion de la lumière par des monocristaux de Na Cl, K Cl et K Br. Cette étude a été entreprise par suite de son importance théorique, puisque le spectre Raman de Na Cl a été utilisé par Raman et Krishnan (1945) pour prouver la théorie de Raman sur la dynamique cristalline, alors que Born et Bradburn (1947) prétendent expliquer les principales caractéristiques du spectre de ce corps à l'aide de la théorie de Born sur les réseaux cristallins. Nous avons réussi à faire quelques observations en lumière polarisée. Nous pensons que c'est la première fois que de telles observations ont été faites.

**Dispositif expérimental.** — Le cristal a été éclairé par la raie de résonance du mercure 2536 Å et la raie excitatrice a été séparée de la lumière diffusée à l'aide d'un filtre à vapeur de mercure. Cette technique fut imaginée par Rasetti (1931) et utilisée abondamment par Krishnan. Le spectrographe était un appareil Hilger à quartz dont la largeur de fente est 0,015 mm. Un prisme de Wollaston fut employé pour séparer les deux faisceaux polarisés. La lampe à vapeur de mercure était un appareil fabriqué par le Thermal Syndicate, très riche en raie de résonance : dans quelques expériences les électrodes furent refroidies par un courant d'eau. Le cristal était éclairé de deux côtés, car il était placé entre les deux bras de la lampe. Le filtre à vapeur de mercure était un tube à faces planes en quartz, chauffé électriquement par deux éléments, de manière à éviter la condensation de vapeur sur les faces planes. Les marques d'intensité furent faites en faisant de longues poses avec un coin Hilger (rhodium). L'effet polarisant du système optique fut déterminé expérimentalement et une correction convenable a été effectuée.

[1] Communication au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

**Erreur de convergence sur la lumière incidente.** — Les cristaux étudiés appartiennent à un groupe spatial dérivé du groupe ponctuel $O_h$; il en résulte que le spectre Raman du premier ordre est interdit. Le spectre observé est du second ordre, et par conséquent de très longues poses doivent être faites. On notera que pour observer le spectre en lumière polarisée, des poses encore plus longues doivent être faites et le maximum de lumière doit être employé. Nos premiers essais avec de faibles angles de convergence nous ont convaincu que l'angle devait être augmenté pour que le spectre puisse être observé.

Heureusement, l'angle de réfraction maximum limite l'ouverture du faisceau; même lorsque la lampe est placée près du cristal, l'erreur de convergence ne masque pas le phénomène, et des différences considérables dans la polarisation des maxima d'intensités purent être observées. Dans K Br, par exemple, l'indice de réfraction à 2570 Å (dans la région du spectre Raman) est environ 1,7, de sorte que l'angle critique n'est que de 36°. Pour une raie complètement polarisée, on observe donc une dépolarisation de 0,2. Il est, par suite, facile de distinguer entre bande polarisée et bande dépolarisée. Même dans ces conditions, la durée des expériences fut de quatre jours.

D'autre part, un fond continu considérable existe dans le spectre de la lampe. En certains points, l'intensité du fond continu égale celle des raies du mercure.

**Matière première.** — Les cristaux ont été préparés par fusion (méthode Kyropoulos-Pohl). Des cristaux de 12,5 cm de diamètre ont été obtenus. Ceux finalement utilisés étaient assez petits : 5 × 2,5 × 1,25 cm. Dans les courbes indiquées, le Na Cl était naturel, le K Cl et K Br synthétiques.

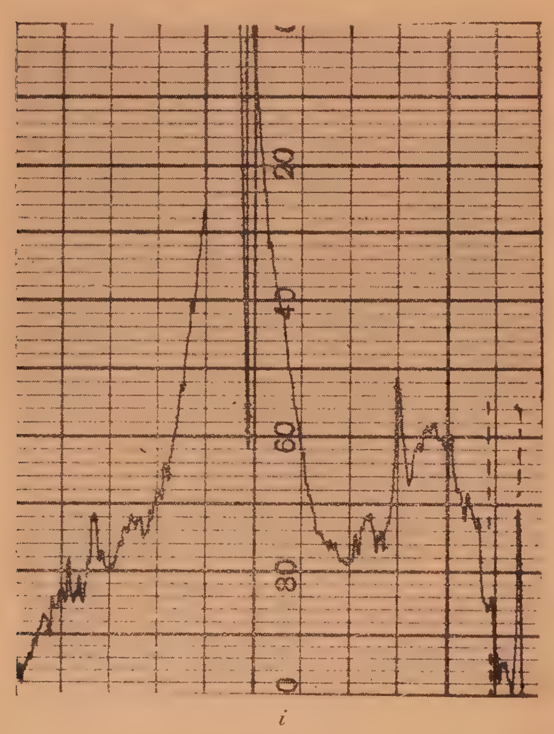
**Résultats. Aspect général des spectres.** — L'aspect général dans les trois cas est celui de bandes sur un fond continu (ce n'est pas un fait essentiel pour discriminer les deux théories émises;

des auteurs ont fait des efforts pour prouver si l'aspect est celui qui vient d'être décrit, ou si l'on a affaire à des raies. A notre avis, il n'y a pas de différence entre un fond continu avec des maxima et des raies imparfaitement résolues; aucun enregistrement microphotométrique du spectre Raman des halogénures alcalins contenant des raies parfaitement résolues n'a été publié.

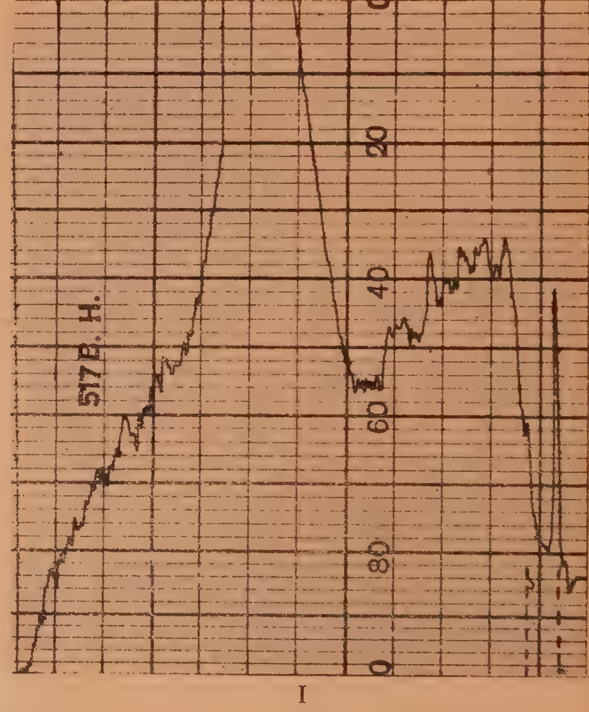
Le caractère général des spectres de Na Cl et K Br est le même, les enregistrements de la composante horizontale possèdent chacun un certain nombre de maxima; mais un de ceux-ci est particulièrement intense, pour Na Cl à 232 $cm^{-1}$, pour K Br à 127 $cm^{-1}$. Ce sont ces maxima qui se rapprochent le plus de raies, mais on ne peut parler que de maxima se détachant d'un fond continu. Ils sont tous les deux fortement dépolarisés, avec sans doute $\rho > 1$. Les courbes correspondant à la composante verticale possèdent un certain nombre de maxima, mais aucun n'est intense. Tous les maxima autres que les deux précédents sont polarisés.

Le K Cl a un spectre moins intense : le temps de pose a dû être multiplié par 3. Aucun maximum n'est intense, soit pour la composante horizontale, soit pour la composante verticale. Tous les maxima nettement visibles sont polarisés. Si un maximum est dépolarisé, il est très peu intense.

**Position et état de dépolarisation des maxima.** — La position des maxima s'observe plus facilement sur le spectre, à l'aide d'une loupe à faible grossissement, que sur les enregistrements utilisés pour déterminer l'état de dépolarisation. Pour ceux-ci, le microphotomètre a été mis en marche lente avec sa plus faible sensibilité afin d'obtenir des mesures précises de noircissement. Avec une marche plus rapide, le grain de la plaque est pratiquement supprimé. Cela fournit une image plus reconnaissable du spectre. L'enregistrement est moins correct, mais montre mieux l'aspect général du spectre. Ce seront donc des courbes de ce type qui illustreront cet article.



*i*



I

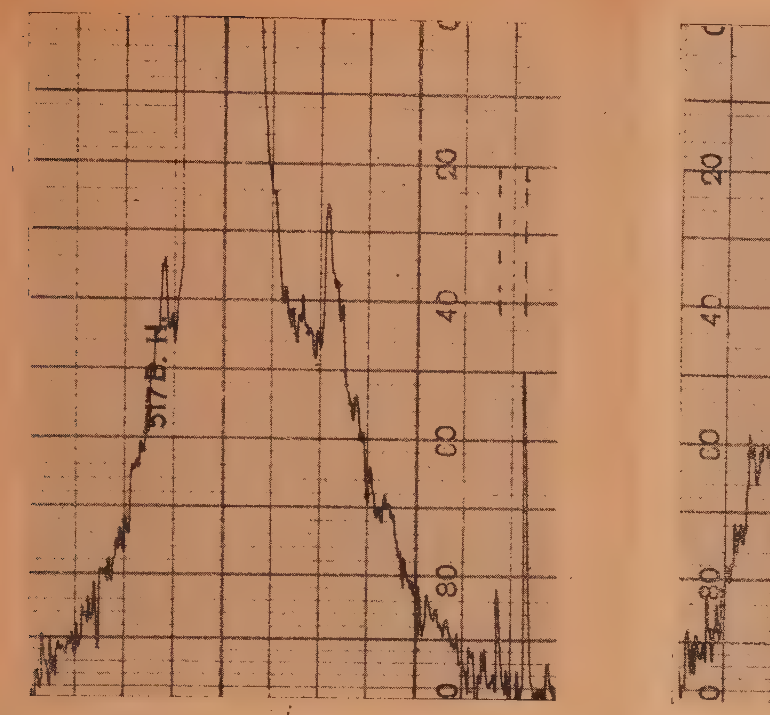
Fig. 1. — Na Cl.

Les figures 1, 2, 3 sont les enregistrements de Na Cl, K Br et K Cl. Chaque figure est double : à gauche se trouve la composante horizontale du spectre, à droite la composante verticale. La très forte région d'absorption correspond surtout à la raie 2535 Å, et un peu à la raie de résonance 2536 Å, puisque le filtre à mercure a éliminé la partie centrale de cette dernière (l'absorption de 2536 peut être clairement vue dans la portion de gauche de la figure 1).

Les maxima intenses et dépolarisés de Na Cl et K Br peuvent être facilement pointés sur les parties gauche des figures 1 et 2.

Lorsqu'on compare les parties gauche et droite de chaque figure, on doit se souvenir que la composante verticale est privilégiée par l'appareil, de sorte que le côté droit apparaît plus intense que le gauche. Il a été tenu compte de ce fait.

Dans chaque figure apparaissent des maxima



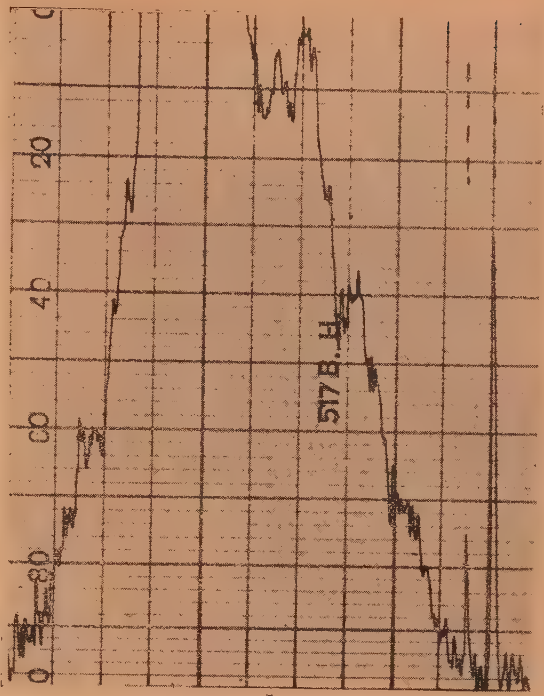
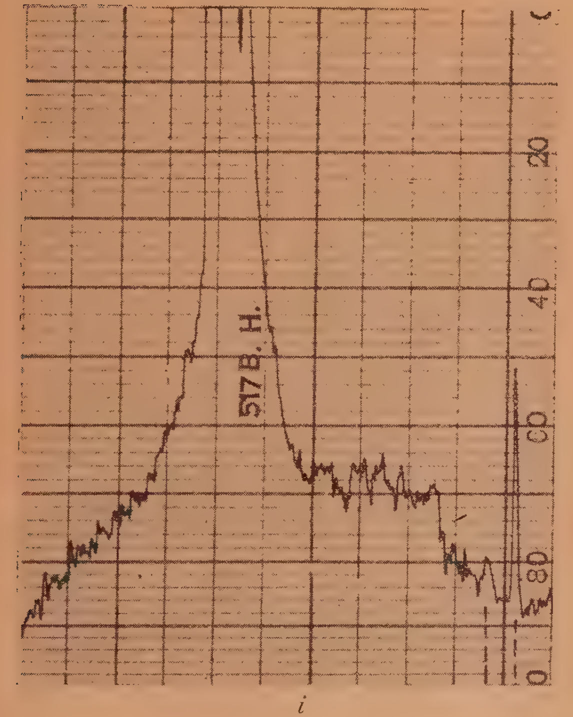




Fig. 2. — K Br.



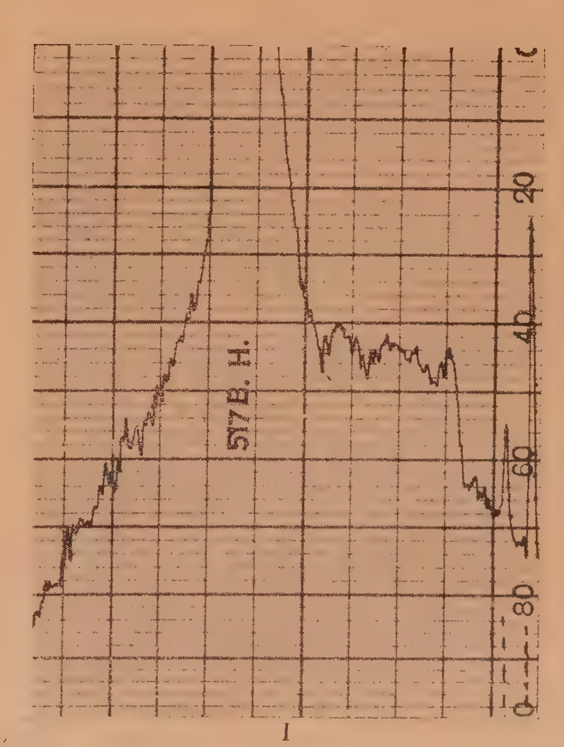




Fig. 3. — K Cl.

dus à deux raies du mercure. Ils sont indiqués par des traits verticaux pointillés.

Le Tableau I donne la position des maxima, et l'état de polarisation (p — polarisé, d — dépolarisé). La difficulté de faire des mesures précises sur des faibles différences de noircissement d'une plaque à

gros grains, l'incertitude qui existe sur le fond continu, conduisent à exprimer la dépolarisation des maxima par « p » ou « d » suivant que $\rho < 1$ ou $\rho \geq 1$. Nous espérons, dans un travail ultérieur, faire des expériences plus poussées, de façon à exprimer l'état de polarisation en différents points du spectre par un nombre. Par suite de la superposition des composantes qui apparaissent, il sera difficile d'utiliser convenablement les résultats obtenus.

Les positions sont données avec une précision de $\pm 3$ cm⁻¹.

TABLEAU I.

*Position et états de polarisation des maxima.*

I. Na Cl :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Maxima à | 136 (f) | 172 | 232 (s) | 254 (f) | 278 (b) | 314 (b) | 346 (b) |
| État de polarisation | p | p | d | p | p | p | p |
| Positions données par Krishnan | (135)[3] | 184[1] | 235 | 258 | 276, 286, 300, 314, 343, 350 | | |
| Maxima théoriques donnés par Born et Bradburn | 140[2] | 210 | – | 265 | – | 320 | 375 |

1. Krishnan (1946) observe une raie du mercure, qu'il identifie à 2548,2 Å (correspondant à une distance de 181 cm⁻¹ de la raie excitatrice) et un maximum Raman du côté rouge, à 184 cm⁻¹.

Nous attribuons à la raie du mercure 2548,2 Å le maximum situé à 186 cm⁻¹, et le large maximum situé du côté violet à la diffusion Raman. L'identification de 2548,55 Å a été faite en faisant un cliché du spectre de la lampe.

2. Ce maximum est placé dans le Tableau III du travail de Born et Bradburn, mais deux pages avant ils donnent une raison pour que son intensité soit nulle.

L'intensité du maximum est indiquée par f (faible) et s (fort). b indique un maximum large.

La diffusion peut être observée entre 100 et 500 cm⁻¹.

II. Na Br :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Maxima à | 85 | 127 (s) | 142 | 166 | 212 | 240 (f) | 270-306 |
| État de polarisation | p | d | p | p | p | p | p |
| Positions données par Gross et Stehanov | 85 | 137 | – | – | 204 | – | – |

La diffusion Raman peut être observée entre 40 et 310 cm⁻¹.

La région 270-306 cm⁻¹ est le domaine approximatif d'un maximum large et faible.

La valeur des facteurs de dépolarisation est peu plus marquée pour K Br que pour Na Cl.

III. K Cl :

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Maxima à | 122 | 180 (f) | 212 | 237 | 257 (f) | 291 | 331 (f) | 349 (f) |
| État de polarisation | p | p (?) | p | p | p | p | p | p |
| Positions données par Gross et Stehanov | 121 | 201 | – | – | – | – | – | – |

122 et 291 cm⁻¹ sont les maxima les plus forts.

Tous sont assez larges, exceptés 333 et 349 cm⁻¹, qui sont étroits bien que faibles.

180 cm⁻¹ est faible et près d'une raie du mercure, de sorte qu'il est difficile de fixer le facteur de polarisation. Il n'est pas du tout comparable avec la forte bande dépolarisée de Na Cl et K Br.

**Discussion des résultats.** — Le fait marquant de ce travail est la différence entre Na Cl et K Br, d'une part, et K Cl, d'autre part. Une explication possible peut être fournie par les masses relatives du cation et de l'anion.

Envisageons brièvement un réseau à une dimension, constitué par une alternance d'atomes de masse $m$ et $M$, et supposons que seules les forces entre atomes voisins soient importantes. Au même instant, les phases des déplacements des atomes semblables $m$ sont en progression arithmétique, chacune différant de la précédente d'une valeur $\Phi$. Les phases des déplacements des atomes de l'autre type $M$ sont elles aussi en progression arithmétique de raison $\Phi$, mais avec des phases intermédiaires entre celles des déplacements des deux atomes $m$ qui les encadrent, de sorte que les atomes successifs ont des déplacements présentant une différence de phase $\frac{\Phi}{2}$. Ces hypothèses sont en accord avec la symétrie.

Cela conduit à des fréquences qui dépendent de la phase, et qui varient de façon continue (*voir* figure 4, elle a été construite pour $m = 0{,}65\,M$). Il y a trois fréquences qui varient peu avec la phase $\left(\frac{\partial \nu}{\partial \rho} \text{ petit}\right)$, qu'on peut représenter par $\nu_0$, $\nu_m$, $\nu_M$. Dans $\nu_0$ les deux types d'atomes se déplacent en sens inverse l'un de l'autre, alors que dans $\nu_m$ seuls les atomes $m$ se déplacent, les atomes plus lourds $M$ restant au repos. Dans $\nu_M$ c'est l'inverse.

On trouve

$$4\pi^2\nu_0^2 = \frac{2k}{\mu}, \qquad 4\pi^2\nu_m^2 = \frac{2k}{m}, \qquad 4\pi^2\nu_M^2\,\frac{2k}{M}.$$

D'où le Tableau II, dans lequel, par raison de

simplicité, on a supposé que la constante de force $k$ est la même.

TABLEAU II.

| | $2\nu_0$. | $2\nu_m$. | $2\nu_M$. | $\frac{m}{M}$. |
|---|---|---|---|---|
| Na Cl ..... | 328 | 255 | 206 | 0,65 |
| K Cl ..... | 284 | 197 | 207 | 0,91 |
| K Br ..... | 226 | 186 | 129 | 0,49 |

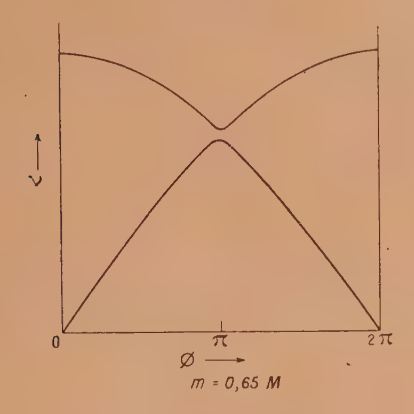



Fig. 4. — $m = 0,65\ M$.

Les valeurs de $\nu_0$ dans le tableau ci-dessus sont celles citées par Born (1932). Si $m \to M$ les courbes se rapprochent l'une de l'autre, et pour $m = M$ on obtient les courbes de la figure 5. Plus les masses $m$

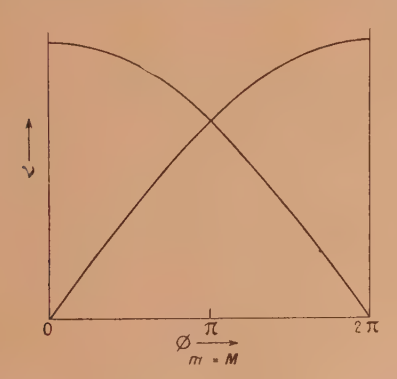



Fig. 5. — $m = M$.

et $M$ ont des valeurs voisines et plus les intensités des des raies $\nu_m$ et $\nu_M$ deviennent faibles. Finalement, ces raies disparaissent toutes les deux. Pour $\frac{m}{M} = 0,91$ on obtient la courbe 6.

Lorsqu'on se rapporte à la dernière colonne de la figure 6, on voit que $m = 0,91\ M$ pour K Cl, de sorte qu'on doit s'attendre à ce que quelque fréquences présentes dans Na Cl et K Br aient leurs homologues extrêmement faibles dans K Cl, comme le montre la figure 6.

Le maximum fortement dépolarisé de Na Cl est à 232 cm$^{-1}$; c'est proche des valeurs $2\nu_m$ et $2\nu_M$ du Tableau II. Pour K Br il est à 127 cm$^{-1}$, de l'ordre de $2\nu_M$. (On se souviendra que dans un spectre Raman du second ordre, il faut s'attendre à trouver les octaves des fréquences fondamentales, d'où le doublement de fréquence).

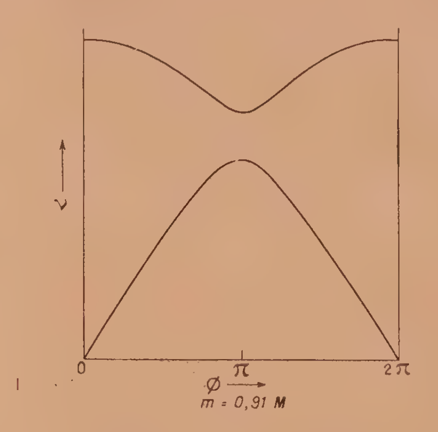



Fig. 6. — $m = 0,91\ M$.

Il n'est certainement pas absolument sûr que ce qui précède explique les différences observées; aucune raison n'a été donnée au sujet de la grande dépolarisation obtenue. Il est cependant suggestif qu'une théorie unidimensionnelle introduise des différences entre Na Cl et K Br d'une part, K Cl, d'autre part, et conduise à penser que les bandes de K Cl doivent diminuer d'intensité.

**Théorie cyclique du réseau et dynamique cristalline de Raman.** — L'usage de la théorie cyclique du réseau de Born permit à Blackman (1933-1938) et à Kellerman (1940) d'interpréter de nombreuses observations dans l'infrarouge; d'autre part, Born et Bradburn (1947) ont montré que le spectre Raman (en absence de polarisation) peut être interprété semi-quantitativement.

La théorie cyclique du réseau a été combattue par Sir C. V. Raman avec sa théorie de la dynamique cristalline, et Krishnan a trouvé que le spectre Raman de Na Cl vérifie cette théorie. Pour les partisans de Born les maxima du spectre sont regardés comme étant les maxima d'un continuum, pour l'école indienne ce sont les octaves de vibrations discontinues.

Beaucoup a été écrit pour défendre les deux théories; il est cependant nécessaire de mettre en évidence une analogie.

Raman (1941), dans son premier exposé de sa théorie parle d'approximations successives, dans lesquelles la plus forte vibration du cristal est due à une maille à 1 atome, $\nu_0$, la suivante la plus intense à des mailles à 8 atomes, puis à 27 atomes, etc. En continuant dans cette voie, il aurait éventuellement fait intervenir toutes les vibrations du cristal.

(Plus tard, en 1943, il semble avoir éliminé toutes les approximations élevées, et s'est arrêté aux mailles à 8 atomes). Dans le cas de Na Cl il y aurait par conséquent à envisager 1 atome de chlore et 1 de sodium.

Une propriété de la théorie de Raman est que les atomes successifs disposés suivant les trois directions de la maille, en accord ou en opposition de phase l'un par rapport à l'autre, conduisent ainsi aux représentations symboliques $+++$, $+-+$.

Dans la théorie cyclique du réseau, toutes les vibrations sont considérées, mais Blackman (1935) a montré que dans le cas à trois dimensions, en considérant le cas simple d'un cristal monoatomique, la partie la plus intense du fond continu est celle qui est due à des phases $\Phi_1$, $\Phi_2$, $\Phi_3$ telles que $\sin \Phi = 0$, c'est-à-dire $\Phi = 0$ ou $\pi$, de sorte qu'un maximum correspondant peut être représenté par $\pi 00$, $\pi 0$, etc. L'analogie est frappante. Les maxima d'intensité de Blackman correspondent aux raies discontinues de Raman. Bien que les bases de l'interprétation soient différentes, il existe une concordance au sujet des phases.

**Remercîments.** — Nous exprimons nos remerciements à M. Adam Hilger Ltd pour la grande aide qu'ils ont apportée à J. Skinner et les facilités qu'ils ont fournies pour la poursuite des expériences.

BIBLIOGRAPHIE.

BLACKMAN, *Z. Physik*, 1933, **86**, p. 421; *Proc. Roy. Soc.* A., 1935, **148**, p. 365; 1935, **149**, p. 117; 1937, **159**, p. 416; 1938, **164**, p. 62; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1937, **33**, p. 94.
BORN, *Nature*, 1947, **159**, p. 266; *Z. Physik*, 1932, **76**, p. 559.
BORN et BLACKMAN, *Z. Physik*, 1933, **82**, p. 551; *Proc. Roy. Soc.* A., 1947, **188**, p. 161.
KELLERMAN, *Phil. Trans.* A., 1940, **238**, p. 513.
R. S. KRISHNAN, *Proc. Ind. Acad. Sc.* A., 1943, **18**, p. 298; *Nature*, 1945, **155**, p. 171; 1945, **156**, p. 267; 1946, **157**, p. 263; 1947, **159**, p. 266; *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **187**, p. 188.
RAMAN, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1941, p. 459; 1943, p. 1.
RASETTI, *Leipziger Vorträge* (*Molekülstruktur*, 1931, p. 59).

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME IX, MARS 1948.

# LA POLARISATION ANORMALE DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR LES CRISTAUX (1)

Par JEAN BARRIOL et ALFRED FRÜHLING.

**Sommaire.** — La théorie classique de Placzek prévoit, pour les fréquences symétriques de l'ion $CO_3$ des cristaux de carbonates, un tenseur de polarisabilité diagonal, et, par suite, un facteur de dépolarisation nul. Or, l'expérience donne dans certains cas, pour ce facteur, la valeur 0,3. Ces anomalies peuvent s'expliquer dans le cas des cristaux du système orthorhombique, soit par une influence des deux vecteurs de propagation des radiations incidente et diffusée, soit comme dues à une interaction entre les fréquences des ondes élastiques du spectre acoustique du cristal et des vibrations internes.

Un certain nombre de mesures précises sur la calcite effectuées par J. Cabannes et D. Osborne [1] ont mis en évidence une polarisation anormale de la raie de diffusion de la calcite correspondant à la fréquence totalement symétrique de l'ion $CO_3$ située à 1088 cm$^{-1}$. Ces résultats ont été étendus par M$^{lle}$ Couture [2] à l'aragonite et aux autres carbonates orthorhombiques qui présentent tous les mêmes anomalies considérables. Rappelons-en la nature dans ce dernier cas. La théorie classique de Placzek prévoit alors un tenseur des polarisabilités diagonal, c'est-à-dire dont les seuls éléments non nuls sont situés sur la diagonale principale. Il devrait en résulter une polarisation complète de la lumière diffusée dans les conditions expérimentales choisies (excitation et diffusion suivant les axes du cristal). L'expérience donne au contraire les résultats suivants pour valeur du facteur de dépolarisation $\rho = \frac{I_x}{I_z}$ (OX désignant la direction de la lumière excitatrice et OY, celle de la lumière diffusée) : $\rho$ est nul, en accord avec la théorie classique si OX est dirigé suivant la normale $Ox_3$ au plan des $CO_3$, mais il est de l'ordre de 0,3 lorsque OX est dans le plan des $CO_3$. De plus, on a : $a_{11} = a_{22} = 2\,a_{33}$. Il est immédiat de constater l'impossibilité de représenter exactement l'ensemble de ces résultats au moyen d'un tenseur; de plus, une telle représentation qui ne saurait être que grossièrement

(1) Communication au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

approchée exigerait tout au moins l'introduction d'un terme $a_{12}$ de l'ordre de grandeur des termes de la diagonale principale, ce qui semble au premier abord peu compatible avec la symétrie du cristal.

Les expériences précédentes ont été faites avec excitation en lumière naturelle. Des mesures analogues ont été effectuées par Frühling [3] au Laboratoire de M. Kastler, en opérant sur un monocristal de benzène, avec excitation en lumière polarisée, et ont conduit à des anomalies analogues en ce qui concerne la raie totalement symétrique 992 cm$^{-1}$. Il est à noter que la raie totalement symétrique à 3062 cm$^{-1}$ présente également qualitativement les mêmes anomalies. Le phénomène apparaît ainsi comme général, et nous avons essayé d'en analyser les causes en nous limitant au cas d'un cristal orthorhombique.

La première explication que nous avons tentée consiste à tenir compte de ce que le phénomène est régi non pas en vérité par la symétrie du cristal considérée seule, mais bien plutôt par celle du système dans lequel on a particularisé une direction d'éclairement et une direction d'observation. Si l'on cherche à préciser la nature de cette influence des directions de l'éclairement et de la diffusion, on voit qu'elle ne peut tenir qu'à la différence de marche de la lumière entre les différents points du cristal le long de ces directions, autrement dit au caractère fini de la longueur d'onde excitatrice. Il est donc indiqué de représenter l'influence de ces deux directions en introduisant les deux vecteurs de propagation $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ des radiations incidentes et diffusées, dont la longueur égale à $\lambda^{-1}$ diminue quand la longueur d'onde augmente, de manière à obtenir à la limite pour $\lambda$ infini une valeur nulle de ces quantités justement dans le cas de validité de la théorie de Placzek.

Nous poserons ainsi que le tenseur des polarisabilités $[G]$ qui régit la dépendance entre le moment électrique de la maille et le champ excitateur doit dépendre non seulement de la coordonnée interne de vibration $q_0$, mais encore de $\mathbf{k}$ et de $\mathbf{k}'$. Nous n'écrirons pas pour simplifier la coordonnée $q_0$ qui demeure invariante pour toutes les opérations du groupe de la maille. La dépendance entre les éléments de $[G]$ et les composantes de $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ doit être telle qu'elle soit compatible avec la symétrie du cristal. Pour les termes indépendants de $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, on retrouve un tenseur diagonal. Il ne peut exister de termes du premier degré, car dans la relation $\mathbf{M} = [G]\,\mathbf{E}$, l'inversion changerait le signe des termes de gauche, et laisserait invariant ceux de droite. En ce qui concerne les termes du second degré, considérons d'abord ceux qui sont bilinéaires par rapport à $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$. La considération des trois rotations binaires entraîne la forme suivante pour cette partie du tenseur :

$$\begin{array}{lll} a_{11}k_1k'_1 + b_{11}k_2k'_2 + c_{11}k_3h'_3, & a_{12}k_1k'_2 + b_{12}k_2k'_1, & a_{13}k_1k'_3 + b_{13}k_3k'_1, \\ a_{21}k_2k'_1 + b_{21}k_1k'_2, & a_{22}k_1k'_1 + b_{22}k_2k'_2 + c_{22}k_3k'_3, & a_{23}k_2k'_3 + b_{23}k_3k'_2, \\ a_{31}k_3k'_1 + b_{31}k_1k'_3; & a_{32}k_3k'_2 + b_{32}k_2k'_3; & a_{33}k_1k'_1 + b_{33}k_2k'_2 + c_{33}k_3k'_3. \end{array}$$

Il y aurait également à considérer les termes du second degré par rapport aux composantes soit de $\mathbf{k}$, soit de $\mathbf{k}'$. En pratique ces termes disparaissent dans les conditions d'expérience qui sont toujours faites avec $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ suivant les axes du cristal. La plupart des termes bilinéaires sont eux-mêmes nuls, de telle sorte que les nouveaux termes introduits ne peuvent tout au plus représenter qu'une partie des anomalies observées. Dans le cas où ces termes existent réellement, il est à penser qu'ils doivent dépendre de la longueur d'onde excitatrice, et que leur importance, et par suite, les anomalies qui leur sont liées doivent diminuer quand la longueur d'onde croît. Des expériences préliminaires ont semblé confirmer ce résultat que nous chercherons à vérifier sur un intervalle de longueur d'onde plus important.

Une seconde explication possible consisterait à essayer d'interpréter les anomalies observées comme dues au spectre des vibrations acoustiques du cristal, au sens de Born. La raie de diffusion correspondant à la fréquence Raman $\nu_0$ serait ainsi la superposition de raies de combinaison $\nu_0 + \nu$, où $\nu$ désigne une fréquence de vibration acoustique, c'est-à-dire correspond à une vibration $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \cos 2\pi(\nu t - \chi . \mathbf{r})$, $\chi$ étant le vecteur de propagation de l'onde acoustique. Nous avons encore dans ce cas le tenseur des polarisabilités $[G]$ fonction de deux vecteurs $\mathbf{u}_0$ et $\chi$, et nous devons nous attendre à une dépendance du même type que dans le cas précédent. Il suffit de remplacer $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ respectivement par $\mathbf{u}_0$ et $\chi$. Le mécanisme de ces anomalies correspondrait à une interaction des ondes élastiques et des vibrations internes. Dans le cas de la calcite comme dans celui de l'aragonite, l'arrangement des ions étant particulièrement dense dans les plans contenant les $CO_3$, il semble vraisemblable que cette interaction intéressera au maximum les ondes élastiques ayant leur vecteur déplacement dans ces plans, ainsi que les vibrations internes correspondant à une dilatation importante des ions, ce qui est justement le cas pour la vibration totale symétrique. Si nous admettons que l'action d'un déplacement $\mathbf{u}$ normal au plan des $CO_3$ est sans effet, nous aurons, en nous limitant au cas d'ondes longitudinales, la forme suivante du tenseur des polarisabilités :

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{vmatrix},$$

la direction $Ox_3$ étant prise normalement au plan des $CO_3$. Nous retrouvons justement le terme correctif le plus important introduit par les expériences de Mlle Couture.

Nous pouvons remarquer que le mécanisme que nous proposons pour expliquer les anomalies de polarisation est à rapprocher de celui qui intervient lors de la diffusion Rayleigh; dans les deux cas, ce seraient les ondes acoustiques qui interviendraient. Il faut noter d'ailleurs que cette analogie ne saurait être complète. En effet, les ondes qui interviennent dans la diffusion Rayleigh doivent avoir leur vecteur de propagation de direction bien déterminée, de manière à satisfaire à la loi de conservation de l'impulsion [4] (*fig.* 1). Au contraire, dans le cas d'une

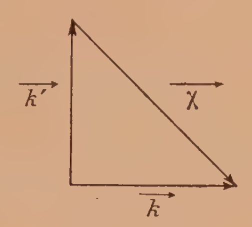



Fig. 1.

raie Raman, cette même condition fait intervenir à la fois le vecteur de propagation $\chi_0$ de la vibration interne et le vecteur $\chi$ de l'onde acoustique perturbatrice dont la longueur est relativement petite puisque $|\chi| = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{V}$, $\nu$ étant ici faible. La direction de ce vecteur n'est pas ici définie (*fig.* 2), et l'expérience montre en fait que dans certains cas, la raie Rayleigh et la raie Raman ont des caractères de polarisation voisins, mais que dans d'autres cas, ils sont notablement différents.

Signalons enfin que nous avons été conduits à écarter d'autres types d'explication qui pouvaient se présenter comme plausibles à première vue. C'est ainsi que l'on pouvait être amené à considérer l'influence des fluctuations d'orientation des ions ou molécules. Outre que l'on ne voit pas bien comment ce serait la vibration la plus symétrique

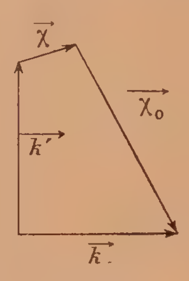



Fig. 2.

qui se trouverait ainsi affectée, il faut remarquer qu'il ne peut s'agir de l'énergie d'agitation thermique, celle-ci se répartissant en énergie d'oscillation correspondant à des pivotements dont la considération serait liée à l'existence de fréquences de combinaison de la fréquence interne $\nu_0$ et des fréquences de pivotement, soit un phénomène tout différent et qui ne semble pas avoir été observé. Le seul phénomène qui n'entraîne pas de modification de la fréquence serait la fluctuation d'orientation prévue par la mécanique ondulatoire pour tout oscillateur. Les divers ions ou molécules ayant leur mouvement en phase, l'influence de ces fluctuations disparaît en moyenne, et ne saurait de ce fait expliquer les anomalies observées.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. Cabannes et D. Osborne, *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **193**, p. 156.
[2] L. Couture, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1946.
[3] A. Frühling, Communication au présent colloque.
[4] J. Cabannes, *Revue scientifique*, février 1942, n° 3205.

# L'AGITATION THERMIQUE DANS LES CRISTAUX ORGANIQUES (1)

Par Auguste ROUSSET.
Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

**Sommaire.** — L'auteur montre que les raies Raman de faible fréquence des cristaux organiques sont dues à des « oscillations de rotation » des molécules autour de leurs axes principaux d'inertie. A basse température, ces oscillations de rotation ou « pivotements » traduisent presque exclusivement l'agitation thermique du cristal.

## I. — ETUDE DES RAIES RAMAN EXTERNES (2).

Dans les cristaux organiques, les forces intermoléculaires sont beaucoup plus faibles que les forces intramoléculaires; aussi les raies Raman qui sont dues aux mouvements des atomes à l'intérieur d'une molécule conservent sensiblement la même fréquence dans le cristal et dans le liquide. Au contraire, les raies Raman de faible fréquence (moins de 100 $cm^{-1}$) ou *raies externes* (Gross [1] et ses collaborateurs) qui traduisent les mouvements périodiques des molécules autour de leurs positions d'équilibre n'apparaissent que dans les cristaux.

*a.* **Naphtalène.** — Après avoir étudié la polarisation et l'intensité des raies externes d'un monocristal de naphtalène, Kastler et Rousset [2], et indépendamment Nedungadi [3] ont attribué ces

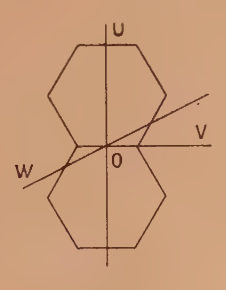



Fig. 1.

raies à des oscillations de rotation de faible amplitude de l'ensemble de la molécule autour d'un axe fixe. Les pivots, au nombre de 3, sont les axes de l'ellipsoïde d'inertie de la molécule. Mais les pivotements des deux molécules de la maille monoclinique de naphtalène se couplent pour donner une oscillation de l'ensemble de la maille qui peut être, soit symétrique, soit antisymétrique par rapport à l'axe binaire du cristal. Effectivement, on observe six fréquences externes distinctes. Pour chacune d'elles les mesures de polarisation nous ont permis de fixer sans ambiguïté le pivot et le type de symétrie.

| Pivot | *U.* | | *V.* | | *W.* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fréquence (en $cm^{-1}$) | 109 | 127 | 76 | 74 | 54 | 46 |
| Type de symétrie | S | A | S | A | S | A |

*b.* **Dérivés dihalogénés du benzène.** — Les mesures de polarisation sur les raies externes de monocristaux de paradichloro- et de paradibromobenzène nous ont permis de préciser le nombre des raies externes, de les attribuer à une oscillation d'un type de symétrie bien déterminé pour l'ensemble de la maille et d'en indiquer les pivots correspondants [4].

Voici schématisés les pivotements des molécules des dérivés dihalogénés en para- (*fig.* 2). Les axes 1,

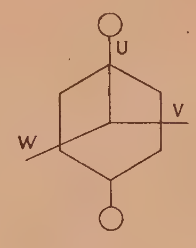



Fig. 2.

2, 3 sont ceux de l'ellipsoïde des indices, l'axe 2 coïncidant avec l'axe binaire de la maille monoclinique. Les tenseurs rapportés aux axes 1, 2, 3 sont remarquablement simples car pour les pivots V et W (*fig.* 3) les axes 2 et 3 se comportent comme des axes binaires et les oscillations correspondantes sont, soit symétriques par rapport aux trois axes, soit symétriques par rapport à l'un d'eux et anti-

(1) Communication au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

(2) Cette étude a été déjà exposée d'une façon plus détaillée dans le 3e volume de la Collection « Conférences-Rapports sur les Recherches récentes en Physique » intitulé : *La diffusion de la lumière pour les molécules rigides*, par A. Rousset, Paris, 1947.

symétriques par rapport aux deux autres. Nous avons reporté dans le Tableau I les fréquences relatives aux pivots U et V et le type de symétrie qu'on retrouvera dans la figure 3.

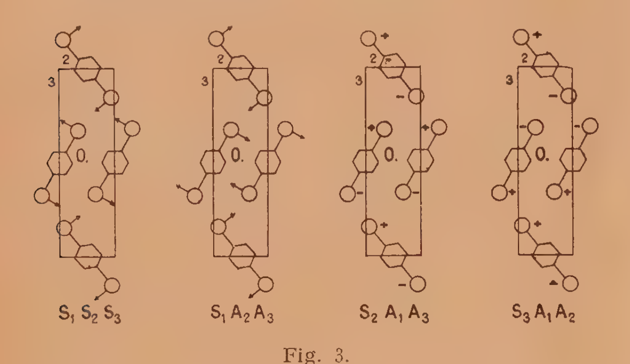



Fig. 3.

L'hypothèse des pivotements nous a permis d'interpréter les spectres des dérivés benzéniques diiodés en ortho, méta et para étudiés par Gross et ses collaborateurs [1].

TABLEAU I.

*Paradichlorobenzène.*

| Pivot | W. | | V. | |
|---|---|---|---|---|
| Fréq. ($cm^{-1}$) | 27,5 | 47,5 | 47,8 | 56,0 |
| Type de sym. | $S_1A_3A_3$ | $S_1S_2S_3$ | $S_2A_1A_3$ | $S_3A_1A_2$ |

*Paradibromobenzène.*

| Pivot | W. | V. | | W. |
|---|---|---|---|---|
| Fréq. ($cm^{-1}$) | 20,4 | 37,4 | 39,4 | 40,0 |
| Type de sym. | $S_1A_2A_3$ | $S_2A_1A_3$ | $S_3A_1A_2$ | $S_1S_2S_3$ |

Le diiodobenzène-1.3 est un cristal terbinaire, les pivots des molécules (*fig.* 4) sont sensiblement

Fig. 4.

*Diiodobenzène-1.3.*

| Pivot | U. | V. | W. |
|---|---|---|---|
| Fréquence (en $cm^{-1}$) | 101 | 79 | 24 |
| Type de symétrie | $S_3A_1A_2$ | $S_1A_2A_3$ | $S_2A_1A_3$ |

parallèles aux trois axes binaires [5]. Aussi le spectre des raies externes remarquablement simple se réduit à trois raies et l'attribution des pivots est immédiate. Chacune des oscillations est symétrique par rapport à l'axe binaire parallèle au pivot et antisymétrique par rapport aux deux autres axes binaires.

Dans le diiodobenzène-1.2 (*fig.* 5) les moments d'inertie sont les mêmes que dans le diiodo-1.3,

Fig. 5.

mais la maille étant monoclinique, chaque pivotement va donner naissance à deux oscillations de la maille de fréquences légèrement différentes et l'on retrouve six raies distinctes comme dans le naphtalène. La comparaison des fréquences avec celles du diiodo-1.3 conduit à l'attribution des pivots ci-dessous :

*Diiodobenzène-1.4.*

| Pivot | W. | V. | U. |
|---|---|---|---|
| Fréquence (en $cm^{-1}$) | 24-46 | 74-89 | 100-127 |

*c.* **Benzène.** — Pour le benzène, l'interprétation des mesures de Kastler et Frühling [6] sur les raies externes d'un monocristal n'est plus immédiate. On peut rendre compte du doublet 63-64 $cm^{-1}$ et de la bande en 105 $cm^{-1}$ par des pivotements autour d'axes situés dans le plan du noyau benzénique. Les mesures de polarisation de la raie en 35 $cm^{-1}$ éliminent l'hypothèse d'un pivotement autour de l'axe sénaire.

Pour expliquer l'origine de cette raie on peut envisager deux hypothèses : oscillation de translation de réseau ou rotation autour de l'axe sénaire. L'absence de raies de « translation » dans *tous* les spectres précédemment étudiés, suggère une explication générale : les molécules, quoiqu'appartenant à deux ou quatre réseaux de points homologues, constituent un réseau unique de points congruents si elles sont réduites à leur centre de gravité. Si, après l'avoir vérifiée dans le cas de la maille orthorhombique à faces centrées du diiodobenzène-1.3, on l'étend à la maille orthorhombique à faces centrées du benzène, alors on doit envisager la possibilité d'une rotation libre de la molécule de benzène autour de son axe sénaire.

En faveur de la rotation on peut avancer :

1° *La fréquence*, qui vaut six fois celle de la rotation libre d'une molécule ayant le moment d'inertie 210 × 10 g : $cm^2$ à la température de 2° C.

2° *La symétrie de révolution des électrons optiques* du noyau benzénique qui tournent librement dans le plan du noyau : l'énergie mutuelle de la molécule de benzène et des doublets de London des molécules voisines n'est pas modifiée par la rotation de la molécule.

3° L'étude de la *chaleur spécifique aux basses températures* (*voir* ci-dessous).

## II. — LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU NAPHTALÈNE ET DU BENZÈNE AUX BASSES TEMPÉRATURES.

Pour calculer la chaleur spécifique d'un cristal moléculaire aux basses températures, on peut supposer les molécules rigides car la contribution des oscillations internes (mouvements des atomes à l'intérieur d'une molécule) dont les fréquences sont en général supérieures à 250 cm$^{-1}$ impliquent des températures de Debye $\theta_i = 350°$ et les fonctions de Debye ou d'Einstein correspondantes ont une valeur sensiblement nulle dans l'intervalle 0° K–50° K.

Supposons donc les molécules rigides. On peut traduire l'agitation thermique :

1° Par un système d'ondes élastiques qui rend compte du mouvement des centres de gravité. En plus des trois branches acoustiques, dont les fréquences tendent vers zéro quand la longueur d'onde augmente indéfiniment, on peut trouver des branches optiques, dont les fréquences tendent vers une valeur finie quand la longueur d'onde augmente indéfiniment; cette limite est aussi la fréquence Raman si l'oscillation correspondante est active dans la diffusion moléculaire.

2° Par un système d'ondes élastiques qui rendent compte des mouvements des molécules autour de leur centre de gravité supposé fixe. Nous avons vu que ces mouvements consistent en des pivotements de faibles amplitudes autour des axes principaux d'inertie. A chaque oscillation de la maille correspond une branche optique, la fréquence Raman observée étant la limite de la fréquence pour une longueur d'onde infiniment grande devant les distances moléculaires.

Dans le calcul de la chaleur spécifique aux basses températures nous calculerons la contribution des pivotements par une fonction d'Einstein, la température $\theta_i$ correspondante étant liée à la fréquence en cm$^{-1}$ de la raie Raman par

$$\theta_i = \frac{h\nu}{k} = 1,432\ \nu\ (\text{cm}^{-1}).$$

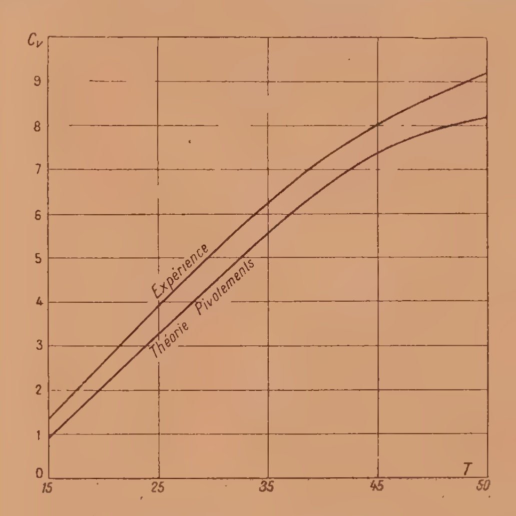
(Nous supposons en somme que ces fréquences optiques varient peu avec la longueur des ondes thermiques.)

*a*. **Naphtalène**. — D'une part, la chaleur spécifique a fait l'objet de mesures précises depuis la température de 15,14° K [7], d'autre part, l'attribution des fréquences externes paraît définitive.

Sur le graphique I nous avons reporté à la fois la courbe expérimentale $C_v = f(T)$ entre 15 et 50° K et la courbe théorique

$$C_v = 3R\frac{1}{6}\sum_1^6 E\left(\frac{\theta_i}{T}\right)$$

($R$, constante moléculaire des gaz parfaits; $E$, fonction d'Einstein correspondant à la température $\theta_i = 1,432\ \nu_i$.) Mais $R$ étant sensiblement




Graphique I. — Naphtalène.
La chaleur spécifique du naphtalène en fonction de la température absolue.

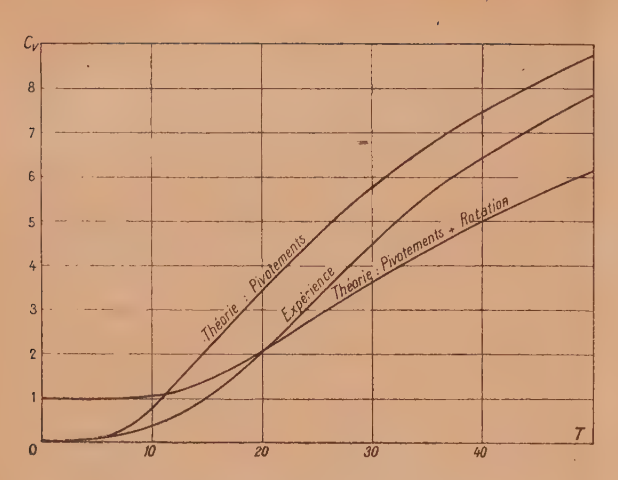
égal à 2 $J$, on trouve pour la chaleur spécifique moléculaire en petites calories

$$C_v = \sum_1^6 E\left(\frac{\theta_i}{T}\right).$$

On vérifie que la courbe théorique reste légèrement au-dessous de la courbe expérimentale. La différence des ordonnées sensiblement constante ne peut s'interpréter par une seule fonction de Debye qui traduirait la contribution $3\ RD\left(\frac{\theta m}{T}\right)$ ou $6\ D\left(\frac{\theta m}{T}\right)$ des branches acoustiques correspondant aux mouvements des centres de gravité, mais on peut admettre qu'en choisissant convenablement trois fréquences limites, donc trois températures $\theta m$ et trois fonctions de Debye différentes, on arriverait toujours à rendre compte de la différence des courbes expérimentales et théoriques du graphique. Ces fréquences seraient du même ordre de grandeur que les plus faibles des fréquences internes, soit 250 cm$^{-1}$.

*b*. **Benzène**. — Ici l'interprétation des mesures de la chaleur spécifique à partir des fréquences « externes » n'est plus immédiate.

Si l'on suppose que les raies externes 35 cm$^{-1}$; 63-64 cm$^{-1}$ et 105 cm$^{-1}$ se rapportent à trois pivotements, la somme des fonctions d'Einstein correspondantes est toujours supérieure à la valeur




Graphique II. — Benzène.
La chaleur spécifique du benzène solide en fonction de la température absolue.

expérimentale de la chaleur spécifique [8] (*voir* graphique II). Cette conclusion vaut encore si l'on admet que la fréquence 35 cm$^{-1}$ est due à une oscillation de « translation ».

L'hypothèse d'une rotation libre des molécules de benzène conduit à remplacer la fonction d'Einstein correspondant à $\nu = 35$ cm$^{-1}$ (ou à $\theta = 50{,}12°$) par la valeur constante $\frac{R}{2}$ : il faut simplement ajouter une calorie aux deux fonctions d'Einstein correspondant à $\nu = 63{,}5$ cm$^{-1}$ et $\nu = 105$ cm$^{-1}$. Le calcul ne vaut certainement pas aux *très* basses températures, la rotation disparaissant au-dessous de la température de rotation (ici 0,2° K pour un moment d'inertie de 210 g × cm²). Il conduit à la valeur expérimentale vers 20° K et donne ensuite dans l'intervalle 20-50° K des valeurs nettement inférieures aux chaleurs mesurées, mais on peut évidemment expliquer la différence par la contribution des branches acoustiques des mouvements des centres de gravité sous forme de trois fonctions de Debye.

BIBLIOGRAPHIE.


[1] E. Gross et M. Vuks, *J. de Physique*, 1935, 6, p. 457 et 1936, 7, p. 113. — M. Vuks, *Acta physico-chimica U. R. S. S.*, 1937, 6, p. 11. — E. Gross et A. V. Korshunow, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, 24, p. 328.

[2] A. Kastler et A. Rousset, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, 212, p. 645; *J. de Physique*, 1941, 2, p. 49.

[3] T. M. K. Nedungadi, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1941, 13, p. 161; 1942, 15, p. 376.

[4] A. Rousset et R. Lochet; *J. de Physique*, 1942, 3, p. 146.

[5] S. B. Hendricks, L. R. Maxwell, V. L. Mosley et M. E. Jefferson, *Journal of Chemical Physics*, 1933, 1, p. 549.

[6] A. Kastler et A. Frhüling, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, 218, p. 998.

[7] J. C. Southard et F. G. Brickwedde, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, p. 4378. Tables annuelles de constantes et données numériques, fasc. 4, Hermann, Paris, 1935.

[8] *Voir* R. C. Lord Jr, J. F. Ahlberg et P. H. Andrews *Journal of Chemical Physics*, 1937, 1, p. 649.


LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME IX, MARS 1948.

# INFLUENCE DES DÉFAUTS DE FORME D'UNE ÉLECTRODE SIMPLE EN OPTIQUE ÉLECTRONIQUE

Par François BERTEIN.
Compagnie générale de Télégraphie sans fil.

**Sommaire.** — Les imperfections de construction des instruments électroniques centrés sont à l'origine d'aberrations optiques souvent notables; on présente dans cet article une méthode générale de calcul applicable à une électrode simple; cette méthode permettra de préciser les performances mécaniques à réaliser au cours de la construction des lentilles.

## I. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU POTENTIEL CORRECTIF CRÉÉ PAR LES DÉFAUTS DES LENTILLES. ABERRATIONS RÉSULTANTES.

Étant donné un système centré d'optique électronique (exemple : microscope), l'*instrument effectivement réalisé* présente divers écarts vis-à-vis de l'*instrument idéal* $\Sigma_0$ envisagé. Ces écarts créent des termes correctifs dans l'expression du champ définissant les trajectoires électroniques du système; ils en modifient par suite l'optique, principalement par des aberrations supplémentaires. Nous donnerons ici les traits essentiels de cette correspondance [1] dans le cas des *instruments purement électrostatiques*

et en ne considérant que leurs *défauts géométriques* : imperfections de forme, décentrages occasionnés par un montage insuffisamment précis des différentes pièces.

**Détermination du potentiel correctif créé par un écart géométrique.** — L'instrument sera rapporté à un système de coordonnées cylindriques $zr\theta$ autour de l'axe de $\Sigma_0$; l'*écart peut être défini par la distance* $\delta(z, \theta)$ séparant les surfaces S des électrodes réelles de celles $S_0$ des électrodes idéales en tout point $(z, \theta)$ de ces dernières. On posera, d'autre part $E(z)$ le champ électrique le long de $S_0$ dans l'instrument $\Sigma_0$; $\delta$ et $E$ seront comptés algébriquement à partir de $S_0$ (*fig.* 1).

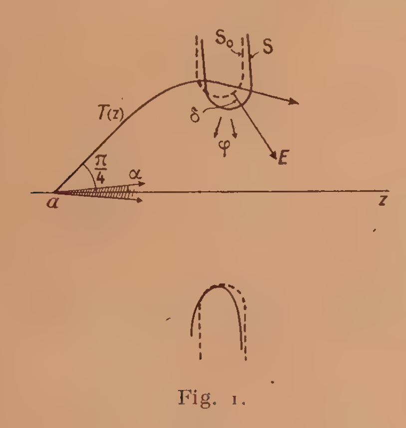



Fig. 1.

On montre que le potentiel correctif $\varphi(zr\theta)$ dû à l'écart géométrique $\delta(z\,\theta)$ est déterminé par la condition aux limites

$$\varphi = E\delta \quad \text{le long de } S_0 \tag{I.1}$$

moyennant l'hypothèse suivante que nous supposerons satisfaite : $\delta$ petit vis-à-vis des distances à l'axe $Oz$ et des rayons de courbure des deux surfaces $S_0$, S dans la région envisagée.

Faisons intervenir les développements de Fourier de $\delta$ et $\varphi$ en $\theta$

$$\left.\begin{aligned} \delta &= \sum_0^\infty [\delta_m(z)\ \cos m\theta + \delta'_m(z)\ \sin m\theta], \\ \varphi &= \sum_0^\infty [\varphi_m(zr)\cos m\theta + \varphi'_m(zr)\sin m\theta]. \end{aligned}\right\} \tag{I.2}$$

Les expressions

$$\delta_m(z)\cos m\theta + \delta'_m(z)\sin m\theta$$

seront dits écarts composants d'ordre $m$,

$$\varphi_m(zr)\cos m\theta + \varphi'_m(zr)\sin m\theta$$

*potentiels composants d'ordre m* (ils vérifient séparément l'équation de Laplace).

*On observe que les termes de chaque rang se comportent de façon autonome*; autrement dit il suffit de considérer chaque terme de $\delta$ séparément : soit

$$\delta_m(z)\cos m\theta \quad [\text{resp. } \delta'_m(z)\sin m\theta];$$

*il crée la composante de même structure en* $\theta$

$$\varphi_m(zr)\cos m\theta \quad [\text{resp. } \varphi'_m(zr)\sin m\theta]$$

suivant la relation (I-1). Seules les toutes premières valeurs de $m \geq 1$ sont à envisager : d'une part, la valeur $m = 0$ est à laisser de côté car il s'agit d'un terme de révolution que l'on peut incorporer à la structure même de $\Sigma_0$; d'autre part, l'effet optique des potentiels d'ordre $m$ décroît rapidement quand on prend des valeurs croissantes de $m$, car ils sont infiniment petits de degré $m$ en $r$, au voisinage de l'axe $Oz$, zone optique du système. On peut poser

$$\left.\begin{aligned} \varphi_m &= \frac{1}{2^m m!}(\Phi_m + \bar{\Phi}_m)r^m + \ldots, \\ \varphi'_m &= \frac{i}{2^m m!}(\Phi_m - \bar{\Phi}_m)r^m + \ldots \end{aligned}\right\} \tag{I.3}$$

ce qui définit pour chaque valeur de $m \geq 1$, une *fonction complexe* $\Phi_m(z)$ ($\bar{\Phi}_m = \Phi_m$ conjugué) *dont le rôle est essentiel.*

En ce qui concerne le comportement au loin des potentiels d'ordre $m$, on montre que $\varphi_m$ et $\varphi_m'$ sont infiniment petits en $\rho^{-(m+1)}$ ou d'ordre supérieur ($\rho$, distance à l'électrode).

**Propriétés optiques associées.** — Elles se déterminent à l'aide des lois de l'optique électronique appliquées au terme $\varphi$; on posera :

$\alpha$, angle d'ouverture des faisceaux;
$a$, $a'$, abscisses respectives de l'objet et de l'image (compteur sur $Oz$);
$\Phi_0(z)$, potentiel sur l'axe $Oz$ dans l'instrument $\Sigma_0$;
$T(z)$, trajectoire issue du point objet sur l'axe, calculée dans l'approximation de Gauss, dans $\Sigma_0$ et pour une inclinaison initiale $\frac{\pi}{4}$ (*fig.* 1).

On observe la *superposition d'actions caractéristiques de chaque ordre m.*

*Les écarts d'ordre* $m = 1$ traduisent les défauts de mise en place (décentrages...) des électrodes; le potentiel associé ne crée pas d'aberrations sensibles : il occasionne seulement un *déplacement transversal* des points cardinaux du système, c'est-à-dire de l'*image finale*; reporté dans le milieu objet ce déplacement a l'expression

$$d_1 = \frac{1}{2\sqrt{\Phi_0(a)}}\left|\int_a^{a'} \frac{\Phi_1(z)}{\sqrt{\Phi_0(z)}}T(z)\,dz\right|.$$

*Les écarts d'ordre* $m = 2$ traduisent une *ellipticité* :

les électrodes présentant ces écarts supposés seuls ne possèdent plus la symétrie de révolution; leurs ouvertures et plus généralement leurs sections normales sont elliptiques. Les termes de potentiel associés se manifestent uniquement par une aberration, plus précisément un *astigmatisme* affectant les faisceaux et détruisant les propriétés de focalisation de l'instrument. Ce défaut impose la limite suivante au pouvoir séparateur

$$\varpi_2 = \frac{\alpha}{4\sqrt{\Phi_0(a)}}\left|\int_a^{a'} \frac{\Phi_2(z)}{\sqrt{\Phi_0(z)}}[T(z)]^2\,\mathrm{d}z\right|. \quad (\text{I}.4)$$

*Les écarts d'ordre* $m = 3$ se traduisent par une aberration imposant la limite de résolution

$$\varpi_3 = \frac{\alpha^2}{16\sqrt{\Phi_0(a)}}\left|\int_a^{a'} \frac{\Phi_3(z)}{\sqrt{\Phi_0(z)}}[T(z)]^3\,\mathrm{d}z\right|. \quad (\text{I}.5)$$

Toutes choses égales d'ailleurs, l'on a $\varpi_3 < \varpi_2$ et les écarts d'ordre $m \geq 4$ n'ont pas d'action décelable, ce qui montre bien la décroissance des actions optiques en fonction de $m$; en définitive, c'est l'*ellipticité des électrodes*, c'est-à-dire l'ordre $m=2$ *qui crée l'aberration la plus importante*, laquelle *a priori* masque toutes les autres.

Cette influence de l'ellipticité a été observée expérimentalement en Amérique par Hillier sur le microscope magnétique [3]. Elle a été également reconnue [2] sur l'appareil électrostatique de la Compagnie de Télégraphie sans fil construit par MM. Grivet et Bruck. On trouvera d'autre part, l'étude théorique de ce type d'astigmatisme en fonction de la répartition de potentiel (mais non des défauts des électrodes) : M. Cotte, [4], étudie très généralement le cas d'un potentiel à plan de symétrie; W. Glaser [5] envisage le cas actuel mais en admettant encore l'existence d'un tel plan. Nous ne supposons pas ici que les axes des sections elliptiques aient la même direction.

Il est clair que dans la pratique seuls importent les ordres de grandeur et non les valeurs exactes des limites $\varpi_2$, $\varpi_3$ imposées par les aberrations.

La zone d'action des $\Phi_m(z)$ étant en général restreinte, on pourra souvent remplacer dans les expressions précédentes les fonctions $\Phi_0(z)$ et $T(z)$ par des valeurs moyennes. Cette approximation est d'autant plus légitime que la lentille considérée est plus «faible».

Les champs correctifs, d'autre part, ne s'étendent pas jusqu'à $a$ et $a'$, de sorte que l'on peut écrire en définitive

$$d_1 \sim \left|\int \Phi_1(z)\,\mathrm{d}z\right|,$$
$$\varpi_2 \sim \left|\int \Phi_2(z)\,\mathrm{d}z\right|\alpha,$$
$$\varpi_3 \sim \left|\int \Phi_3(z)\,\mathrm{d}z\right|\alpha^2,$$

on posera

$$\int_{-\infty}^{+\infty} = \int;$$

le signe $\sim$ indique la proportionnalité.

Nous sommes ainsi conduits à dire de façon générale que l'*action optique d'un défaut d'ordre* $m \geq 1$ *est « mesurée » par l'intégrale*

$$\left|\int \Phi_m(z)\,\mathrm{d}z\right|.$$

A titre d'exemple simple nous donnerons celui d'une électrode « bosselée ». Prenons une lentille idéale admettant comme plan de symétrie géométrique et électrique, le plan moyen P de l'électrode envisagée. Supposons l'écart entre S et $S_0$ tel qu'en deux points symétriques quelconques M, N, de $S_0$ la fonction $\delta(z\theta)$ prenne des valeurs opposées (*fig.* 2);

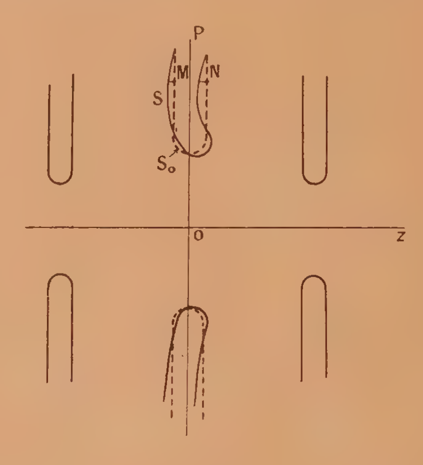



Fig. 2.

il en est ainsi par exemple si S se déduit de $S_0$ à l'aide d'une rotation conservant son centre O, ou si cette électrode a été « bosselée ».

Le potentiel correctif $\varphi$ associé est dans ces conditions défini par une relation sur $S_0$ (I-1) lui assignant des valeurs opposées en tout couple de points correspondants; $\varphi$ et l'ensemble des $\Phi_m$ ne peuvent être que fonctions impaires en $z$. Il résulte des formules précédentes que le défaut envisagé ne présente par suite, aucun effet optique si du moins la trajectoire T est elle aussi symétrique par rapport à P ou si l'on peut admettre l'approximation indiquée ci-dessus, à savoir la proportionnalité des effets optiques des divers ordres aux intégrales

$$\left|\int \Phi_m\,\mathrm{d}z\right|.$$

## II. — QUELQUES PROPRIÉTÉS ESSENTIELLES DE L'ÉQUATION ET DES FONCTIONS DE LEGENDRE.

L'étude actuelle fera appel à quelques résultats mathématiques que nous mentionnons brièvement [6].

**Équation** $L(n, m, x)\, y = 0$. — L'équation différentielle de Legendre est la suivante :

$$\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\frac{dy}{dx}\right] + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]y = 0. \quad \text{(II.1)}$$

Nous l'écrirons en abrégé $L(n, m, x)\, y = 0$. On en définit deux intégrales linéairement indépendantes notées

$$P_n^m(x), \quad Q_n^m(x)$$

dont les points singuliers dans le plan de la variable complexe $x$ sont au plus $x = \pm 1$, $\infty$. Il s'agira donc en général de fonctions multiformes autour de ces points; nous prenons pour chacune une seule détermination obtenue à l'aide d'une coupure pratiquée le long de l'axe réel sauf dans l'intervalle $(-1+1)$. Les valeurs sur cette coupure ne sont par suite pas définies mais nous n'aurons pas à les considérer. Nous supposerons essentiellement $n$ et $m \geq 0$ (1) et entiers.

1. $P_n^m(x)$ *(fonctions de première espèce)*. — Elles sont obtenues à partir des polynomes de Legendre

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!}\frac{d^n}{dx^n}(x^2-1)^n$$

à l'aide des relations

$$P_n^m(x) = \left\{ \begin{array}{l} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \dfrac{d^m}{dx^m} P_n(x) \\ \qquad \text{si } m \leq n, \\ (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \displaystyle\int_x^1 \cdots \int_x^1 P_n(x)\,(dx)^m \\ \qquad \text{si } m > n. \end{array} \right\} \quad \text{(II.2)}$$

(Cette dernière expression est notée $P_n^{-m}(x)$ dans la référence [6].)

On prendra la détermination du radical positive pour $x$ réel.

2. $Q_n^m(x)$ *(fonctions de deuxième espèce)*. — On pose d'abord

$$Q_n(x) = \int_x^{+\infty} \cdots \int_x^{+\infty} (1-x^2)^{-(n+1)}\,(dx)^{n+1}. \quad \text{(II.3)}$$

Conformément à notre convention, les intégrales dans (II-3) doivent être prises le long d'une ligne ne traversant pas la coupure. On définit alors

$$Q_n^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} Q_n(x), \quad \text{(II.4)}$$

quel que soit $m$.

$P_n^m(x)$ reste fini, $Q_n^m(x)$ est infini pour $x = \pm 1$.

**Équation** $L(n, m, ix)\, y = 0$. — Remplaçons $x$ par $ix$ dans l'équation (II-1); elle s'écrit alors

$$-\frac{d}{dx}\left[(1+x^2)\frac{dy}{dx}\right] + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{1+x^2}\right]y = 0 \quad \text{(II.5)}$$

ou en abrégé

$$L(n, m, ix)\, y = 0.$$

Les intégrales de cette nouvelle équation sont : $P_n^m(ix)$, $Q_n^m(ix)$.

Nous aurons besoin d'en connaître l'allure *pour les valeurs réelles de la variable $x$; ce sont alors des fonctions régulières* puisque les seuls points singuliers possibles sont $x = \pm i$, $\infty$.

*Lorsque $x$ devient très grand* en valeur absolue *$P_n^m(ix)$ est également infiniment grand, de degré $n$ en $x$; quant à $Q_n^m(ix)$* nous distinguerons deux éventualités :

1. *Si* $n \leq m - 1$ l'on a simplement en vertu de (I-3) et (I-4)

$$Q_n^m(ix) = (1+x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{m-n-1}}{dx^{m-n-1}} (1+x^2)^{-(n+1)} \quad \text{(II.6)}$$

quand $x \to \pm\infty$; $Q_n^m(ix)$ est infiniment petit en $x^{-(n+1)}$.

2. *Si* $n > m - 1$ on peut voir que $Q_n^m(ix)$ est encore infiniment petit (en $x^{-(n+1)}$) pour $x \to +\infty$, mais non plus quand $x \to -\infty$.

**Valeurs de quelques fonctions particulières.**

$$\left.\begin{array}{l} P_0^2(x) = \dfrac{1}{2}\dfrac{(1-x)}{(1+x)}, \\ P_1^2(x) = \dfrac{1}{6}\dfrac{(1-x)(2+x)}{(1+x)}, \\ P_2^3(x) = 120(1-x)^3(3x^2+9x+8)(1-x^2)^{-\frac{3}{2}} \\ P_n^m(1-\varepsilon) = \dfrac{2^{-\frac{m}{2}}\varepsilon^{\frac{m}{2}}}{m!} \quad (\varepsilon \text{ voisin de } 0) \quad (n < m), \\ Q_{m-1}^m(x) = (1-x^2)^{-\frac{m}{2}}. \end{array}\right\} \quad \text{(II.7)}$$

(1) Il est clair d'ailleurs que les valeurs de $m$ et $n$ entières $< 0$ ne fournissent pas d'autres fonctions.

## III. — LES POTENTIELS CORRECTIFS EN COORDONNÉES ELLIPTIQUES. APPLICATION A LA DÉTERMINATION DE $\varphi$ DANS UN CAS PARTICULIER.

Revenons aux potentiels correctifs d'ordre $m$ que nous allons étudier en les rapportant à un système de coordonnées elliptiques $uv\theta$ défini à partir de coordonnées cylindriques $rz\theta$ par les relations

$$\theta, \quad r = c\sqrt{(1+u^2)(1-v^2)}, \quad z = cuv \qquad \text{(III.1)}$$
$$(-\infty \leq u \leq +\infty, \; 0 \leq v \leq 1).$$

Les surfaces $u =$ const. représentent des ellipsoïdes aplatis et $v =$ const. des hyperboloïdes de révolution autour de $Oz$ (*fig.* 3). L'expression dans ce

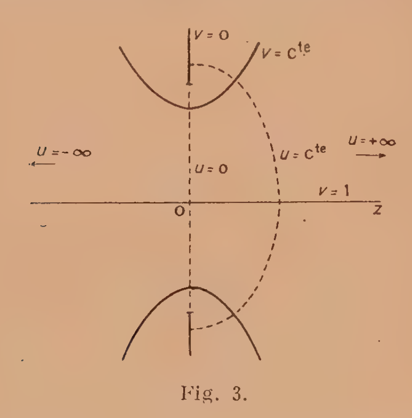



Fig. 3.

système de l'équation de Laplace relative au potentiel $\varphi$ fournit l'équation suivante régissant les fonctions $\varphi_m$ (et $\varphi'_m$ que nous supposons traitées de façon parallèle)

$$\frac{\partial}{\partial u}\left[(1+u^2)\frac{\partial \varphi_m}{\partial u}\right] + \frac{\partial}{\partial v}\left[(1-v^2)\frac{\partial \varphi_m}{\partial v}\right] + m^2\left(\frac{1}{1+u^2} - \frac{1}{1-v^2}\right)\varphi_m = 0, \qquad \text{(III.2)}$$

c'est-à-dire suivant la notation condensée (§ II)

$$-L(0, m, iu)\varphi_m + L(0, m, v)\varphi_m = 0. \qquad \text{(III.2}^{bis}\text{)}$$

(en écrivant maintenant les symboles $\frac{\partial}{\partial}$ au lieu de $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}}$. Les variables $u$ et $v$ se séparent et l'on vérifie immédiatement l'existence de tout un ensemble de solutions de la forme

$$\varphi_m = F_n^m(u)\, G_n^m(v),$$

où

$$F_n^m(u) = P_n^m(iu), \quad Q_n^m(iu),$$
$$G_n^m(v) = P_n^m(v), \quad Q_n^m(v);$$

l'indice $n$ pourrait prendre ici toute valeur réelle ou complexe mais nous n'en retiendrons que les valeurs entières positives, de manière à ne faire intervenir que les fonctions les plus maniables, définies au paragraphe II.

Du fait que nous envisageons seulement les fonctions régulières sur l'axe $Oz$, c'est-à-dire pour $v = 1$, celles en $Q_n^m(v)$ sont à éliminer et l'on a seulement

$$\varphi_m = \begin{Bmatrix} P_n^m(iu) \\ Q_n^m(iu) \end{Bmatrix} P_n^m(v). \qquad \text{(III.3)}$$

**Exemple de $\varphi$ associé à un défaut particulier.** — Imaginons une *électrode idéale dont la surface* $S_0$ *est l'hyperboloïde* $v = v_0$ (*fig.* 4 *a*).

On désignera par $R$ le rayon de son cercle de gorge, $R'$ le rayon de courbure de la méridienne au point $z = 0$ et l'on posera $\frac{R'}{R} = \lambda$. Les paramètres $c$, $v_0$ sont reliés aux grandeurs $R$, $\lambda$, par les égalités

$$v_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{1+\lambda}}, \qquad c = R\sqrt{1+\lambda}. \qquad \text{(III.4)}$$

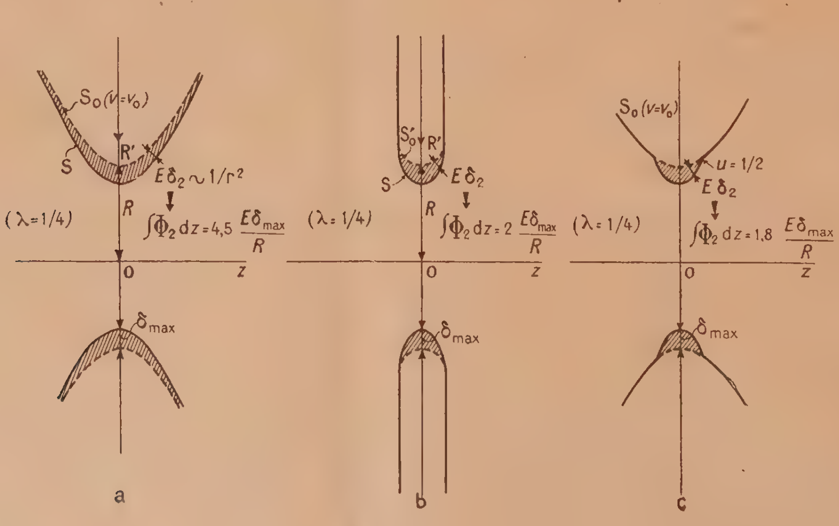



Fig. 4.

tte surface $S_0$ nous fournira pratiquement le cas is usuel d'un *disque plat* $S'_0$ *présentant une ouver-e circulaire* en forme de demi-tore correspondant x mêmes valeurs de $R$ et $\lambda$ (*fig.* 4 *b*). L'approxi-ation est d'autant meilleure que $\lambda$ est plus faible; e est déjà justifiée pour $\lambda = \frac{1}{4}$ ainsi que le montrera comparaison de certains résultats obtenus ici ur $S_0$ avec ceux établis par une tout autre éthode [1] pour un $S'_0$ *particulier* $\left(\lambda = \frac{1}{4}\right)$ ([7] pièce ntrale de la lentille VIII). D'après (III-4) l'hyper-loïde $S_0 \left(\lambda = \frac{1}{4}\right)$ est défini par les paramètres

$$v_0 = 0{,}45, \quad c = 1{,}1R$$

oefficient angulaire de la direction asympto-que $\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 2$).

*Chaque potentiel* $\varphi = \varphi_m \cos m\theta$ *peut être considéré mme étant créé par le défaut* $\delta = \delta_m \cos m\theta$ *sur* $S_0$ *terminé* en vertu de (I-1) *par*

$$E\delta_m = \varphi_m \qquad \text{(III.5)}$$

long de $S_0$, c'est-à-dire pour $v = v_0$. *La quan-é* $E\delta_m$ *apparaît par la suite comme formant un ut qu'il n'y a pas lieu de scinder*; le champ $E$ varie *priori* le long de l'électrode au même titre que $\delta_m$ ais on pourrait souvent le considérer comme nstant (*cf.* [7]) le long d'un écart limité. Sa déter-ination n'a pas à être envisagée ici.

Prenons la fonction $\varphi_m$ suivante, parmi celles ssibles (III-3)

$$\boxed{\varphi_m = kQ^m_{m-1}(iu)\,P^m_{m-1}(v).} \qquad \text{(III.6)}$$

emplaçant $Q^m_{m-1}(iu)$ par son expression (II-7), $_{n-1}(iu) = (1+u^2)^{-\frac{m}{2}}$, l'écart générateur varie le ng de $S_0$ suivant la loi

$$E\delta_m = kP^m_{m-1}(v_0)(1+u^2)^{-\frac{m}{2}}$$

que l'on peut écrire en faisant intervenir sa leur $E\delta_{\max}$ dans le plan $z = 0$

$$E\delta_m = \frac{E\delta_{\max}}{r^m}. \qquad \text{(III.7)}$$

La fonction $\Phi_m(z)$ associée s'obtient d'autre part [(I-3) où $\Phi_m = \Phi_m$] en évaluant (III-6) au voisinage de $Oz$, ce qui fait intervenir $P^m_{m-1}(v)$ pour $v \neq 1$ (II-7); $k$ s'exprime en fonction de $E\delta_{\max}$

$$\boxed{\Phi_m = \frac{E\delta_{\max}}{2c^m P^m_{m-1}(v_0)}\left(1+\frac{z^2}{c^2}\right)^{-m}.} \qquad \text{(III.8)}$$

Telle est *la loi sur l'axe créée par un écart d'ordre m*, $E\delta$ *variant en* $\frac{1}{r^m}$. Les formules (III-4) permettent de passer des paramètres $c$, $v_0$ à ceux géométriques $R$, $\lambda$.

Considérons *le cas particulier* $m = 2$

$$\Phi_2 = \frac{3(1+v_0)}{c^2(1-v_0)(2+v_0)}E\delta_{\max}\left(1+\frac{z^2}{c^2}\right)^{-2} \qquad \text{(III.9)}$$

si *par exemple* $\lambda = \frac{1}{4}$ (*fig.* 4 *a*)

$$\Phi_2 = 2{,}6\frac{E\delta_{\max}}{R^2}\left(1+0{,}8\frac{z^2}{R^2}\right)^{-2}. \qquad \text{(III.10)}$$

L'étude [1] pour *le disque* $S'_0$ correspondant $\left(\lambda = \frac{1}{4}\right)$ donne *pour un écart localisé dans l'ouverture* (*fig.* 4 *b*)

$$\Phi_2 = 1{,}6\frac{E\delta_{\max}}{R^2}\left(1+0{,}7\frac{z^2}{R^2}\right)^{-\frac{7}{2}} \qquad \text{(III.11)}$$

La différence entre les résultats (III-10) et (III-11) se justifie du fait que dans le premier cas l'écart est en $\frac{1}{r^2}$, c'est-à-dire non strictement localisé : la figure 4 permet d'effectuer la comparaison; on conçoit bien que le $\Phi_2$ associé soit plus grand et en particulier décroisse moins rapidement à l'infini que dans le deuxième cas.

L'évaluation des intégrales $\int \Phi_2\, dz$ fournit respectivement les valeurs $4{,}5\frac{E\delta_{\max}}{R}$ et $2\frac{E\delta_{\max}}{R}$; l'aberration optique résultante est approximativement deux fois plus faible dans le deuxième cas.

## IV. — CAS DE DÉFAUTS QUELCONQUES SUR L'ÉLECTRODE HYPERBOLIQUE.

Nous avons obtenu en (III-8) la fonction corrective sociée à l'écart particulier (III-7). Plus géné-lement on peut chercher à représenter par une rie de solutions particulières (III.3), le potentiel éé par un écart quelconque sur $S_0$. Cela est impos-ble du moins si l'on se borne aux fonctions d'indice $n$ tier $\geq 0$; pour écrire le potentiel créé par un $\delta$ calisé il est en effet, nécessaire de faire appel à s fonctions « de base » s'annulant pour $u = \pm\infty$, c'est-à-dire aux seules fonctions

$$\varphi_m = Q^m_n(iu)\,P^m_n(v) \qquad (0 \leq n \leq m-1)$$

qui sont en nombre fini $m$ (§ II) alors qu'une infinité serait nécessaire.

En abordant le problème différemment on va montrer qu'il est possible d'*évaluer très généralement en fonction d'un écart d'ordre m quelconque certaines*

*intégrales portant sur* $\Phi_m(z)$, *en premier lieu* $\int \Phi_m \, dz$, expression dont nous avons vu l'intérêt au paragraphe II.

En raison du caractère physique du problème, nous n'envisagerons en principe que *les écarts limités, c'est-à-dire ne s'étendant pas jusqu'à l'infini.*

Reprenons l'équation (III-2) déterminant $\varphi_m$ et cherchons en premier lieu à obtenir certaines fonctions auxiliaires de $u$ : $f_m(u)$, $g_m(u)$, $h_m(u)$ telles que l'on ait l'identité

$$-f_m L(0, m, iu)\varphi_m = \frac{\partial}{\partial u}\left(g_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial u} + h_m \varphi_m\right) + n(n+1) f_m \varphi_m. \quad \text{(IV.1)}$$

L'identification des deux membres montre sans peine que le problème est possible; il suffit de choisir trois fonctions $f_m$, $g_m$, $h_m$ satisfaisant à

$$\left.\begin{array}{ll} 1^\circ & L(n, m, iu) f_m = 0, \\ \text{d'où} & \\ & f_m = P_n^m(iu), \quad Q_n^m(iu), \\ 2^\circ & g_m = (1+u^2) f_m, \\ 3^\circ & h_m = \displaystyle\int_0^u \left[\frac{m^2}{1+u^2} - n(n+1)\right] f_m \, du. \end{array}\right\} \quad \text{(IV.2)}$$

Nous nous bornerons à envisager ici encore des valeurs de $n$ entières $\geq 0$; $P_n^m(iu)$, $Q_n^m(iu)$ étant fonctions régulières de la variable réelle $u$, il en est de même de $f_m$, $g_m$, $h_m$.

L'équation générale (III.2) multipliée par $f_m$ peut alors s'écrire

$$\frac{\partial}{\partial u}\left(g_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial u} + h_m \varphi_m\right) + L(n, m, v)(f_m \varphi_m) = 0. \quad \text{(IV.3)}$$

Nous allons l'*intégrer par rapport à u*, en maintenant fixe la variable $v$ et choisissant les fonctions auxiliaires de telle sorte que *le premier terme donne une contribution nulle.*

Il suffit (condition d'ailleurs non nécessaire) que la fonction $\left(g_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial u} + h_m \varphi_m\right) \to 0$ pour $u \to \infty$; rappelons que $\varphi_m$ varie au loin comme $u^{-(n+1)}$ ou est d'ordre supérieur; d'après (IV.2) les comportements de $g_m$ et $h_m$ découlant d'autre part de ceux de $P_n^m(iu)$, $Q_n^m(iu)$, l'on voit sans difficulté qu'il suffit d'envisager toutes les fonctions $f_m$, $g_m$, $h_m$ pour $n < m$.

Dans ces conditions, l'équation (IV.3) intégrée se réduit à

$$L(n, m, v)\left(\int \left.\begin{matrix} P_n^m(iu) \\ Q_n^m(iu) \end{matrix}\right\} \varphi_m \, du\right) = 0, \quad \text{(IV.4)}$$

équation de Legendre par rapport aux fonctions de $v$

$$\int \left.\begin{matrix} P_n^m(iu) \\ Q_n^m(iu) \end{matrix}\right\} \varphi_m(uv) \, du.$$

Ces dernières étant régulières au voisinage de $Oz$ ($v = 1$), seule la solution $P_n^m(v)$ de (IV.4) est à retenir, autrement dit

$$\int \left.\begin{matrix} P_n^m(iu) \\ Q_n^m(iu) \end{matrix}\right\} \varphi_m \, du = K P_n^m(v) \qquad (n < m). \quad \text{(IV.5)}$$

Le facteur $K$ dépend bien entendu de l'indice $n$ et de la fonction $\varphi_m$ envisagés. Cette équation est valable quel que soit le $\varphi_m$ correctif d'un écart ne s'étendant pas jusqu'à l'infini. Nous allons l'exprimer pour les valeurs de $v$ suivantes :

1. $v = v_0$. — (Surface $S_0$ de l'électrode idéale); (IV.5) s'écrit en vertu de (I.1)

$$\int \left.\begin{matrix} P_n^m(iu) \\ Q_n^m(iu) \end{matrix}\right\} E\delta_m \, du = K P_n^m(v_0). \quad \text{(IV.6)}$$

2. $v = 1 - \varepsilon$. — (Voisinage de $Oz$); en remplaçant $\varphi_m$ et $P_n^m(v)$ par les premiers termes de leurs développements (I.3) et (II.7), il vient

$$\int \left.\begin{matrix} P_n^m\left(i\frac{z}{c}\right) \\ Q_n^m\left(i\frac{z}{c}\right) \end{matrix}\right\} \left(1 + \frac{z^2}{c^2}\right)^{\frac{m}{2}} \Phi_m \, dz = \frac{K}{2c^{m-1}}. \quad \text{(IV.7)}$$

L'élimination de $K$ entre les deux formules donne alors

$$\boxed{\begin{array}{c} \displaystyle\int P_n^m\left(i\frac{z}{c}\right)\left(1 + \frac{z^2}{c^2}\right)^{\frac{m}{2}} \Phi_m \, dz = \frac{1}{2c^{m-1} P_n^m(v_0)} \int P_n^m(iu) \, E\delta_m \, du \\ (n = 0, \ldots, m-1). \\ \text{Mêmes relations avec} \\ Q_n^m\left(i\frac{z}{c}\right), \quad Q_n^m(iu). \end{array}} \quad \text{(IV.8)}$$

Nous obtenons ainsi pour l'électrode hyperbolique $S_0$ les valeurs d'un certain nombre d'intégrales concernant le potentiel correctif associé à l'écart $\delta_m \cos m\theta$. On verrait facilement que (IV.8) s'applique à un écart d'ordre $m$ global, c'est-à-dire d'expression

$$\delta_m \cos m\theta + \delta'_m \sin m\theta,$$

il suffit alors de remplacer dans le deuxième membre, $\delta_m$ par $(\delta_m - i\delta'_m)$. Nous nous bornerons dans les applications qui suivent, aux écarts $\delta_m \cos m\theta$ pour éviter cette complication d'écriture.

**Calcul de** $\int \Phi_m \, dz$. — Cette intégrale est fournie par (IV.8) si l'on fait intervenir $n = m - 1$, et la fonction $Q_n^m\left(i\frac{z}{c}\right)$

$$\int \Phi_m \, dz = \frac{1}{2c^{m-1} P_{m-1}^m(v_0)} \int \frac{E\delta_m}{(1+u^2)^{\frac{m}{2}}} \, du. \quad \text{(IV.9)}$$

Ce résultat est vérifiable immédiatement dans le cas particulier étudié plus haut (III.7), (III.8); observons toutefois que ce dernier était relatif à un écart s'étendant à l'infini; on verrait qu'il satisfait cependant aux conditions d'application de la théorie précédente.

L'examen de l'élément différentiel figurant au deuxième membre montre que la *contribution optique d'un écart localisé en* $u = u_0\,(r = r_0)$ *sur l'intervalle* $\Delta u$ est $E\,\delta_m(1 + u_0^2)^{-\frac{m}{2}}\,\Delta u$, c'est-à-dire proportionnelle à $E\,\mathcal{A}\,r_0^{-m}\cos\gamma$ (²), $\mathcal{A}$ représentant l'aire de sa section méridienne (zone hachurée sur les figures), $\gamma$ la pente de $S_0$ au voisinage. Ce résultat met en évidence le rôle des paramètres effectifs définissant l'écart (champ au voisinage, grandeur, position); en particulier l'*effet optique décroît en fonction de la distance* $r_0$ *de l'écart à l'axe d'autant plus vite que m est plus grand.*

L'on a en particulier pour $m = 2$, 3

$$\left.\begin{aligned} \ldots_2\,dz &= \frac{3}{c}\,\frac{(1+\nu_0)}{(1-\nu_0)(2+\nu_0)}\int\frac{E\,\delta_2}{1+u^2}\,du,\\ \ldots_3\,dz &= \frac{60}{c^2}\,\frac{(1-\nu_0^2)^{\frac{3}{2}}}{(1-\nu_0)^3(3\nu_0^2+9\nu_0+8)}\int\frac{E\,\delta_3}{(1+u^2)^{\frac{3}{2}}}\,du.\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.10)}$$

**Application aux limites de résolution $\varpi_2$ et $\varpi_3$.** — Calculons à partir des expressions précédentes les *limites de résolution* $\varpi_2$ *et* $\varpi_3$ (§ II) *provenant des dissymétries de l'électrode centrale* $S'_0$ $\left(\lambda = \frac{1}{4}\right)$ *d'un objectif de microscope électronique* : cette électrode constitue, en ce qui concerne l'*étude actuelle, la zone la plus sensible de l'instrument* [1].

Prenons d'abord le deuxième ordre; nous assimilerons $S'_0$ à l'hyperboloïde $S_0$ $\left(\lambda = \frac{1}{4}\right)$ présentant l'écart $\delta = \delta_2\cos 2\theta$ de profil défini par

$$E\,\delta_2 = \begin{cases} E\,\delta_{\max}(1 - 4u^2) & \text{pour } |u| < \frac{1}{2},\\ 0 & \text{pour } |u| > \frac{1}{2}.\end{cases} \qquad \text{(IV.11)}$$

On peut voir que ce défaut est limité aux abscisses $z = \pm\frac{R}{4}$ (*fig.* 4 *c*). Nous trouvons en portant sa valeur dans (IV.10)

$$\int\Phi_2\,dz = 1{,}8\,\frac{E\,\delta_{\max}}{R},$$

valeur voisine de celle $2\,\frac{E\,\delta_{\max}}{R}$ obtenue pour $S'_0$ [1].

La limite $\varpi_2$ est donnée par la relation (I.4) dans laquelle nous pourrons faire apparaître l'intégrale précédente en remplaçant les autres fonctions par des valeurs « moyennes »

$T(z) \neq f$, distance focale de la lentille

$\Phi_0(z) \neq \Phi_0(0)$,

$$\varpi_2 = \frac{1{,}8\,f^2 E}{4\sqrt{\Phi_0(a)\,\Phi_0(0)}\,R}\,\delta_{\max}\,\alpha.$$

La quantité sans dimensions $\dfrac{f^2 E}{\sqrt{\Phi_0(a)\Phi_0(0)}\,R}$ est fournie par les évaluations de H. Bruck ([7], lentille VIII), Tableau I, *fig.* 3) :

$$f = 160, \quad R = 50,$$
$$\Phi_0(a) = 100, \quad \Phi_0(0) = 20, \quad E = 1,$$

d'où

$$\frac{f^2 E}{\sqrt{\Phi_0(a)\,\Phi_0(0)}\,R} = 11{,}4$$

et par mètre

$$\boxed{\varpi_2 = 5\,\delta_{\max}\,\alpha,} \qquad \text{(IV.12)}$$

c'est la valeur même obtenue pour $S'_0$ [1]; *l'assimilation de* $S'_0$ *à l'hyperboloïde* $S_0$ *se trouve justifiée.*

Rappelons les conséquences tirées de la formule précédente : soit $\alpha = 2{,}5.10^{-3}$, ordre de grandeur usuel; *si l'on veut que l'aberration d'ellipticité ne réduise pas le pouvoir séparateur du microscope,* la limite $\varpi_2$ doit être inférieure aux autres limites de résolution irréductibles (sphéricité, diffraction), soit approximativement $\varpi_2 \leqq 1$ mμ. Il en résulte d'après (IV.12) $\delta_{\max} \leqq 0{,}1\ \mu$ : *la symétrie axiale exigée est donc difficilement accessible.*

Nous calculons de façon analogue la limite $\varpi_3$ créée par un écart $\delta = \delta_3\cos 3\theta$ supposé de même profil que le précédent [*cf.* (IV.11)]; on a

$$\int\Phi_3\,dz = 13\,\frac{E\,\delta_{\max}}{R^2},$$

d'où suivant (I.5)

$$\varpi_3 = \frac{13\,f^3 E}{16\sqrt{\Phi_0(a)\,\Phi_0(0)}\,R^2}\,\delta_{\max}\,\alpha^2 = 30\,\delta_{\max}\,\alpha^2. \qquad \text{(IV.13)}$$

On vérifie en rapprochant cette valeur de celle de $\varpi_2$ (IV.12) que *l'aberration d'ordre* 3 *sera toujours masquée* à priori *par celle d'ordre* 2.

Avec $\alpha = 2{,}5.10^{-3}$, l'écart composant d'ordre 3 doit être environ 80 fois supérieur à celui d'ordre 2 pour présenter une importance optique du même ordre $\varpi_3 = \varpi_2$.

**Calcul de $\int z\,\Phi_2\,dz$ et $\int z^2\,\Phi_2\,dz$.** — Écrivons (IV.8) pour $m = 2, n = 0$, et en faisant intervenir $P_0^{\,2}(iu)$

$$\int\left(1 - i\frac{z}{c}\right)^2\Phi_2\,dz = \frac{1+\nu_0}{c(1-\nu_0)}\int\frac{(1-iu)^2}{1+u^2}\,E\,\delta_2\,du,$$

c'est-à-dire en égalant les parties réelles d'une part,

(²) Cette formule a été indiquée dans une Note aux *C. R. Acad. Sc.*, février 1947, mais avec une justification erronée.

les parties complexes de l'autre et en tenant compte de (IV. 10)

$$\left.\begin{aligned}\int z\,\Phi_2\,\mathrm{d}z &= \frac{1+\nu_0}{1-\nu_0}\int\frac{u}{1+u^2}E\,\delta_2\,\mathrm{d}u,\\ \int z^2\Phi_2\,\mathrm{d}z &= c\,\frac{1+\nu_0}{1-\nu_0}\int\left(u^2+\frac{3}{2+\nu_0}-1\right)\frac{1}{1+u^2}E\,\delta_2\,\mathrm{d}u,\end{aligned}\right\} \quad \text{(IV.14)}$$

ces formules vont nous préciser l'allure de la courbe de variation de $\Phi_2(z)$. Nous raisonnerons sur un *défaut localisé en* $u_0$ *(abscisse* $z_0$*) dans l'intervalle* $\Delta u$.

$\int z\,\Phi_2\,\mathrm{d}z$ renseigne sur la *position moyenne de la courbe* le long de $Oz$ : *l'abscisse du centre de gravité* de l'aire qu'elle limite au-dessus de $Oz$ a la valeur

$$z_G = \frac{\int z\,\Phi_2\,\mathrm{d}z}{\int \Phi_2\,\mathrm{d}z} = \frac{c}{3}(2+\nu_0)u_0 = \frac{2+\nu_0}{3\nu_0}z_0. \quad \text{(IV.15)}$$

Comparons-là à celle $z_0$ de l'écart générateur

$$z_G = 1{,}8\,z_0 \qquad \text{pour} \quad \lambda = \frac{1}{4}.$$

Calculons d'autre part, $\int (z-z_G)^2\,\Phi_2\,\mathrm{d}z$; cette expression se ramène à des intégrales déjà évaluées (IV. 10), (IV. 14)

$$\begin{aligned}&\int (z-z_G)^2\Phi_2\,\mathrm{d}z\\ &= \int (z^2\Phi_2 - 2z_G z\Phi_2 + z_G^2\Phi_2)\,\mathrm{d}z\\ &= c(1+\nu_0)\left[\frac{5+\nu_0}{3(1-\nu_0)}u_0^2 + \frac{1}{2+\nu_0}\right]\frac{1}{1+u_0^2}E\delta_2\Delta u. \quad \text{(IV.16)}\end{aligned}$$

Cette quantité renseigne sur l'*étalement de la courbe* $\Phi_m(z)$.

Supposons en effet qu'on puisse considérer cette dernière comme à peu près symétrique, il en est ainsi tout au moins quand le défaut est voisin du plan de symétrie ($u_0$ faible); admettons par analogie avec les formules (III. 10), (III. 11) relatives à un écart symétrique que la variation soit de la forme

$$\left.\begin{aligned}\Phi_2(z) = b\left[1+\frac{(z-z_G)^2}{l^2}\right]^{-p}\\ (b,\ l,\ p,\ \text{constantes}).\end{aligned}\right\} \quad \text{(IV.17)}$$

La grandeur $l$ caractérise l'étalement de la courbe. Nous allons la déterminer à l'aide du rapport

$$\frac{\int (z-z_G)^2\Phi_2\,\mathrm{d}z}{\int \Phi_2\,\mathrm{d}z}$$

il suffit d'égaler ces valeurs, déduites de (IV. 10), (IV. 16) d'une part, de (IV. 17) de l'autre; il vient, tous calculs faits

$$l^2 = \frac{2p-3}{3}(1+\lambda)\left[\frac{u_0^2}{3}(5+\nu_0)(2+\nu_0)+(1-\nu_0)\right]R^2.$$

Il est naturel de prendre $p = \frac{7}{2}$ comme dans l'exemple (III. 11) dans lequel l'écart est localisé; l'on obtient alors avec $\lambda = \frac{1}{4}$, $l = 0{,}95\,R$ pour un écart symétrique ($u_0 = 0$), valeur voisine de celle $l = 0{,}84\,R$ obtenue en (III. 11) pour $S'_0$.

On voit ainsi comment la connaissance des intégrales (IV. 14) fournit sur la variation de $\Phi_2(z)$ des indications la précisant notablement (*cf.* étude d'une courbe de répartition statistique).

Nous n'avons envisagé de près en raison de son importance que le cas $m = 2$, mais les relations (IV. 8) fourniraient la même possibilité pour $m$ quelconque. On détermine aisément les premières intégrales du type $\int z^p\,\Phi_m\,\mathrm{d}z$.

Cette méthode générale d'étude de l'influence des défauts géométriques s'applique pratiquement à l'électrode classique $S'_0$ (disque perforé); elle offre la possibilité de prévoir l'influence des divers paramètres et de choisir des caractéristiques de lentilles qui, du point de vue des aberrations actuellement envisagées soient avantageuses.

Manuscrit reçu le 25 novembre 1947.

## BIBLIOGRAPHIE.


[1] F. Bertein, *C. R. Acad. Sc.*, 1947, p. 106-107, 560-562; *Annales de Radioélectricité*, octobre 1947, p. 379-408.

[2] F. Bertein et E. Regenstreif, *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1947, 224, p. 737-739.

[3] J. Hillier, *J. of Appl. Phys.*, 1946, 17, p. 307-309.

[4] M. Cotte, Recherche ssur l'Optique électronique, *Thèse*, 1938.

[5] W. Glaser, *Zeitschr. für Physik*, 1943, 120, p. 1-15.

[6] Magnus et Oberhettinger, Formeln und Sätze, Springer, 1943.

[7] H. Bruck et L. Romani, *Cahiers de Physique*, 1944, 24, p. 15-28.


*Le Gérant :* Maurice Blondin. 129493 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1948.